

**GERSON CAETANO VENUSSO**

**ASPECTOS GEOLÓGICOS, GEOQUÍMICOS E GENÉTICOS DAS  
MINERALIZAÇÕES DE CALCITA E ROCHAS ENCAIXANTES DA  
SERRA DO CARUMBÉ, VALE DO RIBEIRA, ESTADO DO PARANÁ**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-  
Graduação em Geologia Exploratória, Setor de  
Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador:  
Prof. Dr. Antonio Carlos Gondim de Andrade e Silva**

**Co-orientadores:  
Prof.Dr. Sidnei Pires Rostirolla  
Profa. Dra. Maria José Maluf de Mesquita**

**CURITIBA  
2001**

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

**GERSON CAETANO VENUSSO**

**“ASPECTOS GEOLÓGICOS, GEOQUÍMICOS E GENÉTICOS DAS MINERALIZAÇÕES DE CALCITA E ROCHAS ENCAIXANTES DA SERRA DO CARUMBÉ, VALE DO RIBEIRA, ESTADO DO PARANÁ.”**

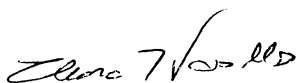
**Dissertação de mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Geologia, com área de concentração em Geologia Exploratória, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos Professores:**



**Prof. Dr. Antonio Carlos Gondim de Andrade e Silva**  
**Presidente**



**Prof. Dr. Jorge Silva Bettencourt**



**Prof. Dra. Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos**

**Curitiba, 26 de junho de 2001.**



*Dedico este trabalho ao povo do Vale do Ribeira*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço às seguintes pessoas e entidades que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho:

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Gondim de Andrade e Silva, pela orientação da pesquisa, discussões, incentivo e leitura crítica do texto final e a confiança depositada ao me aceitar como seu orientando no projeto.

Ao Prof. Dr. Sidnei Pires Rostirolla e à Prof. Dra. Maria José Maluf de Mesquita, co-orientadores, com discussões e sugestões sobre o assunto abordado.

À Prof. Dra. Eleonora Gouveia de Vasconcellos, pelas discussões referentes aos dados químicos e petrográficos.

Ao Prof. Dr. Elias Carneiro Daitx, pelas sugestões iniciais valiosas e incentivo para o desenvolvimento do programa de mestrado.

À Aexmil-Adrianópolis Exploração de Minerais Ltda, empresa detentora do alvará de pesquisa da maior parte da área pesquisada, pelo apoio e fornecimento dos dados de cunho exploratório.

Aos estagiários do projeto, Josiane Aline da Silva, pela ajuda em trabalhos de campo e laboratório, Anelise de Lima Souza, Ronaldo César dos Santos Beneli e Tiago Bittencourt Rossi, pela ajuda na parte computacional, quando da elaboração de figuras e mapas.

Aos funcionários da biblioteca da UFPR, pelo habitual bom atendimento e em especial a Eliane Maria Stroparo, pela revisão final das referências bibliográficas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão de bolsa de mestrado.

Ao CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura-Piracicaba/SP), na pessoa do Dr. Marcelo Zacharias Moreira, pela atenção referente às análises isotópicas.

Ao Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, a vários de seus funcionários e professores, pelo apoio em diversas oportunidades. Em especial, agradeço ao pessoal ligado aos laboratórios LAPEMIN - Laboratório de Análise de Petrologia e Mineralogia; LAMIR - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas; LAMIN - Laboratório de Laminação



Petrográfica e ao LAPIGE - Laboratório de Pesquisa e Processamento de Informações Geocientíficas, sem os quais não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do curso de pós-graduação Sandra, Rossano, Fernando, Fornazzari, Kátia e Ernesto, pelo bom convívio, discussões e troca de idéias.

Aos integrantes da comissão de avaliação desta dissertação pelas sugestões durante a defesa, as quais foram incorporadas neste texto final.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	i
SUMÁRIO.....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	v
LISTA DE TABELAS .....	vii
LISTA DE FOTOGRAFIAS .....	viii
LISTA DE FOTOMICROGRAFIAS.....	viii
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	xi
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. ASPECTOS GERAIS E ABORDAGEM DO TEMA .....	1
1.2. OBJETIVOS .....	3
1.3. LOCALIZAÇÃO E ACESSO .....	3
1.4. HISTÓRICO DA MINERAÇÃO NA REGIÃO .....	5
1.5. ASPECTOS SÓCIO-ECONÔMICOS .....	6
<b>2. MÉTODOS DE TRABALHO.....</b>	<b>8</b>
2.1. FOTOINTERPRETAÇÃO .....	8
2.2. MAPEAMENTO GEOLÓGICO .....	8
2.3. AMOSTRAGEM .....	9
2.3.1. Amostras de superfície para estudos litogeoquímicos de calcita e rochas metacarbonáticas encaixantes .....	9
2.3.2. Amostras de sondagem .....	13
2.3.3. Amostras para estudos petrográficos .....	14
2.3.4. Amostras para estudos de isótopos estáveis .....	14
2.4. ATIVIDADES DE LABORATÓRIO .....	15
2.4.1. Análises químicas de calcita e rochas metacarbonáticas .....	15
2.4.2. Estudos petrográficos .....	16
2.4.3. Estudos de isótopos estáveis .....	17
<b>3. GEOLOGIA REGIONAL .....</b>	<b>19</b>
3.1. HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DOS ESTUDOS LITOESTRATIGRÁFICOS .....	19
3.2. CORPOS INTRUSIVOS .....	24
3.3. CONTEXTO GEOTECTÔNICO E GEOCRONOLÓGICO .....	26
3.4. DEPÓSITOS MINERAIS DO VALE DO RIBEIRA .....	29
3.5. DEPÓSITOS DE CALCITA DO VALE DO RIBEIRA.....	30

<b>4.</b>	<b>GEOLOGIA LOCAL .....</b>	<b>32</b>
4.1.	GEOLOGIA DA REGIÃO DA SERRA DO CARUMBÉ .....	32
4.2.	GEOLOGIA DE DETALHE DA ÁREA MINERALIZADA EM CALCITA .....	36
<b>5.</b>	<b>CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA E ROCHAS DO COMPLEXO HOSPEDEIRO DA SERRA DO CARUMBÉ .....</b>	<b>44</b>
5.1.	CONDICIONAMENTO GEOLÓGICO DOS DEPÓSITOS DE CALCITA .....	44
5.2.	CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS E ESTRUTURAIS DAS MINERALIZAÇÕES DE CALCITA .....	52
5.3.	CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS DAS ROCHAS DO COMPLEXO HOSPEDEIRO DOS DEPÓSITOS DE CALCITA .....	56
5.3.1.	Mármore calcítico .....	56
5.3.2.	Rochas meta-psamo-pelíticas .....	58
5.3.3.	Outras litologias .....	59
<b>6.</b>	<b>CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE CALCITA E MÁRMORES CALCÍTIOS ENCAIXANTES NA SERRA DO CARUMBÉ .....</b>	<b>61</b>
6.1.	CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DAS MINERALIZAÇÕES DE CALCITA .....	61
6.2.	CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DOS MÁRMORES CALCÍTIOS .....	65
6.2.1.	Áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte .....	65
6.2.2.	Setores sob influência de falhas .....	68
6.2.3.	Testemunhos de sondagem .....	74
6.2.4.	Áreas de contato com os corpos calcíticos .....	77
6.3.	DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DOS DADOS GEOQUÍMICOS .....	80
6.4.	ISÓTOPOS ESTÁVEIS .....	91
<b>7.</b>	<b>ASPECTOS GENÉTICOS E ECONÔMICOS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA DA SERRA DO CARUMBÉ .....</b>	<b>95</b>
7.1.	GENERALIDADES SOBRE CALCITA E SUA GÊNESE .....	95
7.2.	INDICADORES GEOLÓGICOS DOS PROCESSOS GENÉTICOS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA DA SERRA DO CARUMBÉ .....	97
7.3.	MODELO GENÉTICO PARA OS DEPÓSITOS DE CALCITA DA SERRA DO CARUMBÉ .....	98
7.4.	GENERALIDADES SOBRE O APROVEITAMENTO DE CALCITA E ROCHAS CARBONÁTICAS .....	101
7.5.	ASPECTOS ECONÔMICOS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA E MÁRMORES ENCAIXANTES DA SERRA DO CARUMBÉ .....	101
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>105</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Planta de localização e acesso .....	4
<b>Figura 2:</b>	Mapa de localização dos afloramentos visitados .....	10
<b>Figura 3:</b>	Mapa topográfico da área mineralizada em calcita .....	11
<b>Figura 4:</b>	Mapa geológico regional – região do Vale do Ribeira .....	25
<b>Figura 5:</b>	Mapa geológico da região da Serra do Carumbé .....	35
<b>Figura 6:</b>	Coluna estratigráfica local da área mineralizada em calcita .....	37
<b>Figura 7:</b>	Mapa geológico da área mineralizada em calcita .....	39
<b>Figura 8:</b>	Seção geológica A-B da área estudada .....	40
<b>Figura 9:</b>	Seção geológica C-D da área estudada .....	41
<b>Figura 10:</b>	Mapa topográfico-geológico com locação dos depósitos de calcita CA-1, CA-2 e CA-3 .....	46
<b>Figura 11:</b>	Perfil topográfico-geológico E-F, com locação dos depósitos de calcita CA-1 E CA-2 .....	50
<b>Figura 12:</b>	Perfil topográfico-geológico G-H, com locação dos depósitos de calcita CA-2 E CA-3 .....	51
<b>Figura 13:</b>	Diagrama ternário CaO-MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para calcita dos depósitos .....	63
<b>Figura 14:</b>	Diagrama ternário CaO-MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dos mármorees da área Morro do Chapéu .....	70
<b>Figura 15:</b>	Diagrama ternário CaO-MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dos mármorees da área Arroio do Forte ..	70
<b>Figura 16:</b>	Mapa de isoteores de CaO dos mármorees calcíticos das áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte .....	71
<b>Figura 17:</b>	Mapa de isoteores de MgO dos mármorees calcíticos das áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte .....	72
<b>Figura 18:</b>	Perfil do furo FSC-1 .....	75

<b>Figura 19:</b>	Diagrama ternário CaO-MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dos mármore situados no contato com os depósitos de calcita .....	78
<b>Figura 20:</b>	Diagrama binário CaO x Sr de calcita e mármore calcítico encaixantes da Serra do Carumbé .....	82
<b>Figura 21:</b>	Diagrama binário CaO x B de calcita e mármore calcítico encaixantes da Serra do Carumbé .....	83
<b>Figura 22:</b>	Diagrama binário MgOxCaO dos mármore calcítico da Serra do Carumbé .....	84
<b>Figura 23:</b>	Diagrama binário MgOxSiO <sub>2</sub> dos mármore calcítico da Serra do Carumbé .....	86
<b>Figura 24:</b>	Diagrama binário Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x CaO dos mármore calcítico da Serra do Carumbé .....	87
<b>Figura 25:</b>	Diagrama binário Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> xMgO dos mármore calcítico da Serra do Carumbé .....	88
<b>Figura 26:</b>	Diagrama binário Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x SiO <sub>2</sub> dos mármore calcítico da Serra do Carumbé .....	89
<b>Figura 27:</b>	Diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ x $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ de calcita e rochas metacarbonáticas encaixantes da área estudada – Fm Votuverava – Grupo Açungui.....	94
<b>Figura 28:</b>	Diagrama de solubilidade da calcita em função da T e P CO <sub>2</sub> .....	96
<b>Figura 29:</b>	Modelo conceitual –Tipo Mississippi Valley (modificado) .....	100

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Dados da sondagem rotativa diamantada – Área Carumbé .....	13
<b>Tabela 2:</b>	Dados de análises químicas (óxidos e perda ao fogo) de calcita dos depósitos estudados da Serra do Carumbé.....	61
<b>Tabela 3:</b>	Dados de análise química multielementar de calcita dos depósitos estudados da Serra do Carumbé.....	62
<b>Tabela 4:</b>	Dados da composição química em CaO, MgO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , R.I e razão MgO/CaO dos mármore calcíticos da área Morro do Chapéu.....	66
<b>Tabela 5:</b>	Dados da composição química em SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, P.F e razão MgO/CaO dos mármore calcíticos da área Arroio do Forte .....	67
<b>Tabela 6:</b>	Dados de análises químicas de amostras de mármore calcíticos em áreas desprovidas de depósitos calcíticos e com influência de falhas.....	73
<b>Tabela 7:</b>	Dados da composição química em SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CaO, P.F e razão MgO/CaO do furo de sonda FSC-1 .....	76
<b>Tabela 8:</b>	Dados da composição química (óxidos, P.F e razão MgO/CaO) dos mármore calcíticos situados no contato com os depósitos de calcita .....	79
<b>Tabela 9:</b>	Dados de análise química multielementar dos mármore calcíticos situados no contato com os depósitos de calcita .....	90
<b>Tabela 10:</b>	Dados de isótopos estáveis de carbono e de oxigênio em calcita dos depósitos da Serra do Carumbé .....	92
<b>Tabela 11:</b>	Dados de isótopos estáveis de carbono e de oxigênio em mármore calcíticos encaixantes dos depósitos de calcita da Serra do Carumbé .....	92

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

<b>Foto 1:</b>	Afloramento do mármore calcítico – área Arroio do Forte .....	33
<b>Foto 2:</b>	Mármore bandado – Furo FSC - 5.....	34
<b>Foto 3:</b>	Brecha carbonática constituída por fragmentos angulosos de mármore calcítico, cimentados por matriz calcítica muito fina – Falha Arroio do Forte...	43
<b>Foto 4:</b>	Brecha cárstica da parede do depósito calcítico CA-1 .....	45
<b>Foto 5:</b>	Auréola de alteração hidrotermal no contato do corpo calcítico CA-3 com o mármore encaixante.....	48
<b>Foto 6:</b>	Veio calcítico do depósito CA-4 .....	49
<b>Foto 7:</b>	Área de contato do corpo calcítico CA-4 com o mármore calcítico encaixante, o qual apresenta alteração hidrotermal.....	49
<b>Foto 8:</b>	Cristal de calcita romboédrica do depósito CA-1.....	54
<b>Foto 9:</b>	Calcita tipo fibrosa do depósito CA-1 .....	54
<b>Foto 10:</b>	Mineralização de calcita com estrutura bandada do depósito CA-2 .....	55
<b>Foto 11:</b>	Estruturas de dissolução cárstica do depósito CA-4 .....	55
<b>Foto 12:</b>	Mármore com calcita epigenética preenchendo microfraturas – Furo FSC-1....	57

## LISTA DE FOTOMICROGRAFIAS

<b>Fotomicrografia 1:</b>	Calcita romboédrica com clivagem perfeita – depósito CA-1.....	52
<b>Fotomicrografia 2:</b>	Calcita fibrosa - depósito CA-1 .....	53
<b>Fotomicrografia 3:</b>	Quartzo-sericita-clorita xisto exibindo xistosidade $S_{n+1}$ , formada por sericita e clorita.....	58
<b>Fotomicrografia 4:</b>	Filito com sericita, muscovita e vênula de quartzo.....	59
<b>Fotomicrografia 5:</b>	Anfibolito, com textura granoblástica, constituído essencialmente por hornblenda e plagioclásio.....	59



## RESUMO

A pesquisa desenvolvida que resultou na elaboração desta dissertação, teve como objeto as mineralizações de calcita e as rochas encaixantes situadas na Serra do Carumbé, município de Adrianópolis, região do Vale do Ribeira, Estado do Paraná. Os principais objetivos do estudo estiveram direcionados para caracterizar as mineralizações de calcita e as rochas metacarbonáticas encaixantes nos diversos aspectos, geológicos, mineralógicos, litogeoquímicos, petrográficos, genéticos e econômicos.

Os estudos se concentraram em quatro depósitos de calcita, encaixados em mármore calcítico da Formação Votuverava, do Grupo Açungui. Os corpos mineralizados constituem veios, lentes e bolsões, que apresentam espessuras variáveis entre 1,00 e 4,10 m. Três destes corpos se dispõem, na maior parte de suas extensões, de forma concordante com  $S_0$  dos mármore encaixantes. Um dos corpos se apresenta discordantemente em toda a extensão.

A geologia da área estudada compreende, além dos mármore calcíticos, rochas meta-detriticas (pelíticas a psamíticas), representadas por filitos, quartzo-clorita-sericita xistos e quartzitos. Intercalados nos metassedimentos, ocorrem diversos sills de anfibolitos proterozóicos. No final do Ciclo Brasileiro, ocorreram intrusões de rochas graníticas, com a geração do *stock* Varginha. Ocorrem também diques de doleritos de idade cretácica.

Além de um controle litológico, as mineralizações são também controladas estruturalmente por planos de falhas, fraturas e interfaces de acamamento.

Os contatos entre os corpos calcíticos e os mármore encaixantes geralmente são bruscos, contudo são observados halos dolomitizados e sericitizados, resultantes do processo de alteração hidrotermal responsável pela formação das mineralizações de calcita. Foram encontradas também brechas cársticas de diferentes dimensões, preenchidas por calcita.

Os minerais de calcita apresentam diversos hábitos e feições texturais, destacando-se calcita euédrica de hábitos romboédrico e prismático. Cobrindo os romboedros ocorre calcita de hábito fibroso e em algumas porções a calcita ocorre com estruturas bandadas. Também ocorre de forma subordinada calcita com feições cársticas, formada por processos de dissolução a partir dos outros tipos. Quanto à cor, os tipos de calcita da Serra do Carumbé são predominantemente brancas e beges.

Análises químicas de calcita revelaram alta pureza em todos os tipos, não havendo diferenças significativas quanto aos conteúdos de CaO, que variam de 55,30 a 56,25 %. Calcita coletada próxima às bordas dos veios é mais magnésiana, devido à contribuição de Mg das rochas encaixantes, que apresentam calcita mais rica em MgO. A calcita de três depósitos mostram uma grande similaridade geoquímica entre si, enquanto que a calcita de um quarto corpo, hospedada em um nível carbonático superior, apresenta tendência mais magnésiana na composição e a presença de impurezas representadas por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B e Na.

Os mármore encaixantes dos depósitos de calcita apresentam composição química que favorece o seu uso na indústria de cimento, cal, siderurgia e outros. A calcita dos depósitos, devido à sua alta pureza química, pode ser utilizada para fins mais nobres, como na indústria de vidros, inseticidas, borrachas e outros.

Estudos de isótopos de carbono e de oxigênio foram realizados em calcita dos depósitos e dos mármore calcíticos encaixantes. Os valores obtidos de  $\delta^{13}\text{C}$  nos depósitos referidos a PDB variam de -9,02 a -12,24 ‰, enquanto que os valores  $\delta^{18}\text{O}$ , referidos a

SMOW, variam de 24,48 a 25,23 ‰. Para os mármore encaixantes, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variam de  $-4,03$  a  $1,42$  ‰ e os valores  $\delta^{18}\text{O}$  de 20,71 a 23,00 ‰. Os valores isotópicos indicam uma gênese hidrotermal para a calcita dos depósitos, com soluções de água doce, enquanto que os valores encontrados nos mármore calcíticos comprovam a formação dos calcários em mares pré-cambrianos.

Os indicadores geológicos dos corpos de calcita, as características mineralógicas, geoquímicas e isotópicas das mineralizações, evidenciam que a jazida da Serra do Carumbé está constituída por vários depósitos epigenéticos de origem hidrotermal. Propõe-se um modelo genético com circulação de soluções hidrotermais, similar ao tipo Mississippi Valley, referente aos depósitos de Pb-Zn do Vale do Ribeira, porém, com mineralizações de calcita desprovidas de sulfetos.

## ABSTRACT

The calcite mineralizations occur in the Serra do Carumbé, Adrianópolis-Vale do Ribeira region, Paraná State. The main objective of the study was to characterize the calcite mineralizations and the calcitic marble host rocks, in the diverse geological aspects, such as, lithogeochemical, genetic and economical.

Four deposits of calcite were studied and they are associated to the calcitic marbles of Votuverava Formation, Açungui Group. The mineralized bodies occur as vein-type or lenses with thickness varying from 1 to 4,10 m. Three of those are subparallel to host rocks foliation ( $S_0$ ) and the other one cross cuts  $S_0$ .

The geology of the studied area comprises, as well as marbles, detrital units constituted by metapelitic to metapsamitic rocks represented by phyllites, quartz-chlorite-sericite schists and quartzites. Sills of amphibolitic rocks occur interlayered with the metasedimentary sequence. This sequence was affected by granitic magmatism, which generated the Varginha stock at the end of Brasiliano cycle. Several dolerite dykes of Cretaceous age occur in the area.

As well as lithological control, the calcite deposits are also structurally controlled by faults and fractures planes in the host marbles. The contact of calcite veins and the host rocks is abrupt, although dolomitic and sericitic haloes could be observed in the host rocks, formed by hydrothermal alteration. There are also several karstic breccias filled by calcite.

The calcite minerals present several habits and textural features, such as euhedral rhombohedral and prismatic habits. Affecting the euhedral calcite, occurs calcite with fibrous habits and banded structure. Karstic features are present in the deposits. The calcite of Serra do Carumbé are mainly white to cream color.

Geochemical analyses of the different kinds of calcite reveal high purity, with no differences of the CaO contents, which vary from 55,30 to 56,25%. The calcite collected near the vein wall is more magnesian, due to the interaction between the carbonatic fluid and the host rock, which presents MgO richer calcite.

Calcite from three deposits presents a great geochemical similarity, while the calcite of the fourth body presents a more magnesian tendency in their composition and the presence of impurities such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , B and Na.

The marble, host of the calcite deposits, presents favourable chemical composition for cement industry, lime, siderurgy and others. The calcite of the deposits, due the high chemical purity, could be used in the noble industry, such as glasses, rubbers, insecticides and others.

Studies of carbon and oxygen isotopes were performed in calcite of the deposits and of the host rocks.  $\delta^{13}\text{C}$  values of the calcite, referred to PDB standard, vary from  $-9,02$  to  $-12,24$  ‰, while the  $\delta^{18}\text{O}$  values referred to SMOW standard, vary from  $24,48$  to  $25,23$  ‰. In the marbles, the values of  $\delta^{13}\text{C}$  vary from  $-4,03$  to  $1,42$  ‰ and the values of  $\delta^{18}\text{O}$  vary from  $20,71$  to  $23,00$  ‰. The isotopic values indicate a hydrothermal genesis for mineralized calcite, while the marble values corroborate the calcareous formation in precambrian seas.

Through geological, mineralogical, geochemical characteristics, there are many evidences that the calcite deposits of Serra do Carumbé are composed by several epigenetic deposits of hydrothermal source. A genetic model for the calcite deposits comprises hydrothermal solutions, similar to Pb-Zn Mississippi Valley type deposits of Vale do Ribeira, although the calcite mineralizations has no sulphides.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. ASPECTOS GERAIS E ABORDAGEM DO TEMA

A região do Vale do Ribeira, situada no nordeste do Estado do Paraná e no sudeste do Estado de São Paulo, é reconhecida pela presença de inúmeras jazidas e por seu grande potencial mineral, tanto para substâncias metálicas como não metálicas. Entre as substâncias metálicas, destacam-se as mineralizações de chumbo, zinco e prata, que apresentam diversas minas que estiveram em atividade durante várias décadas. Podem ser citadas as minas de Panelas, Rocha, Barrinha, Paqueiro, Perau, Canoas (Município de Adrianópolis, Estado do Paraná) e Furnas (Município de Iporanga, Estado de São Paulo). Entre as substâncias não-metálicas da região, destacam-se calcita, barita, fluorita e variadas rochas usadas em diferentes atividades econômicas, dentre as quais mármore calcítico, mármore dolomítico, quartzitos, granitos, sieno-dioritos e doleritos. Podem ser citadas importantes minas e pedreiras, como por exemplo, a mina de mármore calcítico de Serrinha, localizada no município de Itaoca - SP, extraído para a fabricação de cimento pelo Grupo Camargo Córrea Industrial, cuja fábrica está localizada no município vizinho de Apiaí - SP; mina de calcita de Catas Altas (município de Ribeira-SP); mina de barita de Água Clara (município de Tunas do Paraná - PR); mina de fluorita de Sete Barras (município de Adrianópolis - PR) e diversas pedreiras resultantes da exploração do Complexo sienítico/diorítico de Tunas (município de Tunas do Paraná - PR) e do granito Três Córregos (município de Rio Branco do Sul - PR).

Com a paralisação das atividades de extração de chumbo, zinco e prata no ano de 1995, as atividades de mineração no Vale do Ribeira sofreram uma grande perda e a expectativa do seu desenvolvimento tem-se mostrado promissora, a curto e médio prazo, apenas no setor de aproveitamento de rochas e minerais industriais - RMI. Nos últimos anos, empresas de exploração mineral realizaram pesquisas na região, com o objetivo de delimitar depósitos de calcita e rochas carbonáticas. Grandes expectativas recaem nas mineralizações de calcita associadas aos mármore calcíticos da Formação Votuverava do Grupo Açungui, localizadas na Serra do Carumbé, no município de Adrianópolis, Estado do Paraná. Esta dissertação de mestrado reúne os resultados obtidos em pesquisa científica desenvolvida no âmbito do projeto "Geologia e gênese das mineralizações de calcita da Serra do Carumbé, região do Vale do

Ribeira, Estado do Paraná”, coordenado pelo orientador desta dissertação e que contou com a participação do autor desta dissertação.

Vários dados utilizados na elaboração desta dissertação foram cedidos pela empresa AEXMIL-Adrianópolis Exploração de Minerais Ltda, que detém os direitos minerais da maior parte da área estudada. Esta empresa desenvolveu trabalhos exploratórios no período de dezembro de 1992 a maio de 1998, quando foi realizada a cubagem e a caracterização das rochas carbonáticas e das mineralizações calcíticas, para fins de aproveitamento econômico. Foram bastante úteis os trabalhos desenvolvidos ligados à exploração, como a execução de topografia de detalhe em escala 1:1.000, abertura de poços e trincheiras, amostragem de rochas e realização de sondagens em um dos depósitos calcíticos abordados neste estudo. Anteriormente, na década de 80, a área da Serra do Carumbé integrou parte de um projeto de prospecção da MINEROPAR, com o objetivo voltado para mineralizações de fluorita e calcita.

Dentre os fatores que motivaram o desenvolvimento desta pesquisa, destacam-se os seguintes:

- Trabalhar em área inserida em região dotada de tradição em atividades de mineração, situada relativamente próxima de importantes centros industriais como São Paulo e Curitiba;
- Contribuir com a geração de dados geológicos mais detalhados sobre depósitos de calcita, suprimindo a falta de estudos sistemáticos sobre este tipo de mineralização na região;
- Aplicar técnicas mais aprimoradas no estudo das mineralizações, como análises químicas e de isótopos estáveis;
- Propor um modelo para a gênese da jazida de calcita da Serra do Carumbé;
- Gerar conhecimentos que servirão de subsídio para a exploração de depósitos de calcita em terrenos pré-cambrianos dos estados de São Paulo e Paraná.

## 1.2. OBJETIVOS

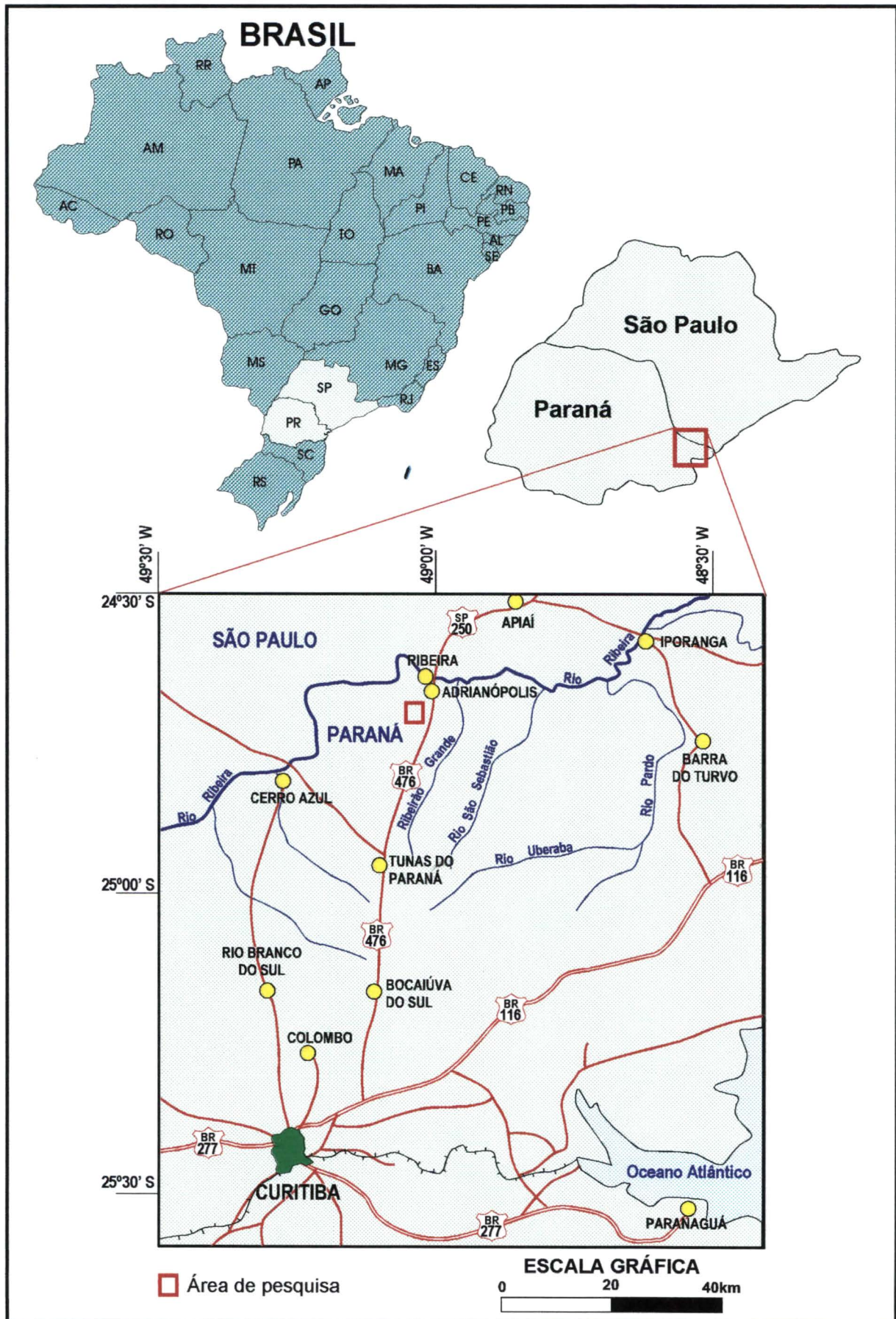
Os principais objetivos do projeto de mestrado foram:

- Aprofundar o conhecimento geológico dos principais corpos calcíticos dentro do contexto geológico regional;
- Determinar os tipos de mineralizações, o posicionamento dos corpos e os controles que favoreceram suas concentrações;
- Obter dados químicos e mineralógicos de calcita dos diversos depósitos, bem como dos mármore encaixantes;
- Obter dados de isótopos estáveis em amostras de calcita e mármore encaixantes, caracterizando os fluidos carbonáticos mineralizadores, possibilitando uma interpretação mais segura sobre o processo genético dos depósitos;
- Abordar as mineralizações de calcita e os mármore encaixantes sob o ponto de vista de aproveitamento econômico;

## 1.3. LOCALIZAÇÃO E ACESSO

Para o detalhamento da pesquisa, dentro dos objetivos do mestrado e levando em consideração a geologia, foi selecionada uma área de 750 hectares, correspondendo a um retângulo de 2.500 m de largura por 3.000 m de comprimento, alongado no sentido N-S. A escolha desta área considerou a abrangência das principais mineralizações de calcita conhecidas, a distribuição da sequência metacarbonática e a alta densidade de trabalhos prévios exploratórios. Esta área é delimitada pelas coordenadas UTM 695500, 698000, 7264000 e 7261000, estando inserida na Serra do Carumbé, nas proximidades do bairro do Bráz, na região do Vale do Ribeira, Município de Adrianópolis, Estado do Paraná (Figura 1). O centro da área localiza-se a 15 km a sudoeste da cidade de Adrianópolis. Esta cidade está localizada a 130 km da cidade de Curitiba e encontra-se unida por uma ponte à cidade de Ribeira, distando 38 km da cidade de Apiaí. As cidades de Ribeira e Apiaí situam-se no estado de São Paulo. A partir de Apiaí, chega-se à cidade de Adrianópolis seguindo-se a rodovia pavimentada SP-250. A partir de Curitiba, o acesso à área pode ser feito através da rodovia federal BR-476, passando pelas cidades de Bocaiúva do Sul e Tunas do Paraná. Atualmente, o trecho entre as cidades de Bocaiúva do Sul e Adrianópolis está com obras para pavimentação. Na altura do km 07 da BR-





**FIG. 1 - PLANTA DE LOCALIZAÇÃO E ACESSO**



476 segue-se variante para oeste, antigo acesso para a mina do Rocha, de onde deve-se seguir uma estrada secundária municipal de leito de terra, que acompanha o rio Carumbé e dá acesso ao bairro do Bráz, fazendo-se um percurso de cerca de 8 km até se atingir a porção central da área estudada. O acesso através de veículos neste último trecho torna-se difícil em dias de chuva, devido ao acúmulo de lama no leito das estradas.

#### 1.4. HISTÓRICO DA MINERAÇÃO NA REGIÃO

As atividades de mineração na região do Vale do Ribeira tiveram início no século XVI, quando os colonizadores portugueses iniciaram a exploração de ouro, em depósitos tipo placer, na região de Iporanga. Estas atividades influenciaram na formação e desenvolvimento de centros urbanos, como Iporanga, Apiaí e Registro. Destaca-se também a atividade da mina de Morro do Ouro situada em Apiaí-SP, a qual foi paralisada durante a 2ª Guerra Mundial, não sendo mais reaberta. Na década de 70, a CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais descobriu as mineralizações auríferas de Piririca, no município de Iporanga-SP, porém não houve mineração na área devido aos baixos teores. As mineralizações de Morro do Ouro e Piririca correspondem a depósitos primários de ouro.

A descoberta das mineralizações de galena argentífera na jazida de Furnas (Município de Iporanga-SP), em 1918, deu início às atividades de mineração de chumbo e prata na região. Nas décadas seguintes, diversos depósitos de Pb-Zn-Ag-Au foram descobertos e entraram em operação de lavra, destacando-se as jazidas de Pannels, Rocha, Paqueiro, Barrinha, Espírito Santo, Lajeado, Perau e Canoas.

Em 1974, foi inaugurada em Apiaí-SP, a fábrica de cimento do Grupo Camargo Corrêa, sendo a matéria-prima constituída por mármore calcíticos, transportada por meio de um teleférico, numa distância de 10,5 km, desde a mina de Serrinha até à fábrica.

Na região do Vale do Ribeira, também foram lavrados depósitos de barita (destacando-se Água Clara, Pretinhos e Tigre, localizados no Estado do Paraná), fluorita (Sete Barras, Saltinho, Volta Grande e Mato Preto, no Estado do Paraná), calcita (localidade de Catas Altas no Estado de São Paulo), apatita associada a carbonatito (em Jacupiranga, também no Estado de São Paulo). Finalmente, merecem ser citadas as várias pedreiras para a extração de

blocos de sienito-diorito, para fins de ornamentação, as quais estão localizadas no município de Tunas do Paraná.

### 1.5. ASPECTOS SÓCIO-ECONÔMICOS

As cidades mais próximas da área pesquisada (Adrianópolis-PR, Ribeira-SP e Tunas do Paraná-PR) são de pequeno porte, ainda desprovidas de infra-estruturas existentes em outros centros urbanos do interior dos estados de São Paulo e Paraná. Esta disparidade econômica, se estende às demais cidades localizadas no alto e médio Vale do Ribeira, região historicamente alijada do desenvolvimento econômico que se observa nas demais regiões dos estados citados. Não obstante, estas cidades dispõem de serviços essenciais, como posto de saúde, escolas de curso primário e secundário, rede elétrica, água potável, agência bancária, correios, ligação telefônica e abastecimento de combustíveis.

Dentre as atividades econômicas, predomina a agricultura de pequeno porte, destacando-se feijão, milho, banana, maracujá, tomate e outros produtos hortifrutigranjeiros. Também é importante a pecuária bovina para produção de leite. As propriedades agro-pastoris apresentam, em geral, baixa produtividade, em parte devido ao relevo acidentado da região, o qual limita estas atividades. Ultimamente, devido ao início da exploração de grandes reservas de “pinus”, vem aumentando o número de serrarias na região.

O setor de mineração, que no passado representava uma das mais importantes atividades econômicas da região, sofreu um colapso com o encerramento das atividades da empresa Plumbum Mineração e Metalurgia S/A, no final de 1995. Esta empresa participava como uma grande fonte de emprego e renda para a região, tendo sido responsável pela exploração e beneficiamento dos minérios de chumbo e metais associados (prata, zinco, cobre e ouro) por mais de 50 anos. O encerramento das atividades da Plumbum Mineração e Metalurgia S/A desestimulou investimentos em trabalhos de mineração de outras empresas menores que operavam na região, e que tinham a Plumbum como a principal compradora de suas produções minerais.

No âmbito da exploração mineral e mapeamento geológico, na região do Vale do Ribeira, merecem menção alguns programas governamentais como o Projeto Leste do Paraná (CPRM-1977), o Projeto Integração e Detalhe Geológico no Vale do Ribeira (CPRM-1981) e o

Projeto Anta Gorda, em suas fases I, II e III e IV (Convênio DNPM-JICA-1981,1982, 1983 e 1984).

A atividade mineral, em função do seu histórico e do seu potencial, demonstra ser uma das poucas alternativas capazes de retirar a região do isolamento econômico e do panorama de subdesenvolvimento em que se encontra. Esta atividade depende fundamentalmente de investimentos, seja para exploração de metais, seja para rochas e minerais industriais.

Além das informações obtidas pelos programas de exploração mineral, existe um acervo de cunho acadêmico contido em diversas publicações, teses e dissertações, desenvolvidas nas últimas décadas, versando sobre diversos aspectos geológicos desta região.

## **2. MÉTODOS DE TRABALHO**

Neste capítulo são descritas as principais atividades de campo e de laboratório desenvolvidas no projeto de pesquisa, cujos resultados estão reunidos nesta dissertação de mestrado.

### **2.1. FOTOINTERPRETAÇÃO**

Foram utilizadas fotografias aéreas na escala 1:25.000, ano 1980, ITC-PR, que cobrem a área estudada e adjacências. O exame destas fotos aéreas serviram de base para os trabalhos de mapeamento da área. Vários dos dados e interpretações obtidas auxiliaram na elaboração final dos mapas e perfis geológicos apresentados nesta dissertação. Através da interpretação fotogeológica, foi possível obter uma visão geral do conjunto, caracterizando várias feições maiores da área, as quais, nem sempre são passíveis de serem observadas diretamente no campo, como os lineamentos, as grandes falhas e os eixos das dobras regionais.

Nos aspectos geomorfológicos, a área estudada apresenta um relevo fortemente acidentado, com encostas abruptas e vales profundos, que encaixam uma drenagem de rios perenes. Esta apresenta um padrão retangular, condicionada por planos de falhas e diáclases. Parte da vegetação (Mata Atlântica) encontra-se devastada pela ação antrópica, estando mais preservada em encostas rochosas e ao longo dos vales das drenagens de maior porte. Na sequência de rochas metacarbonáticas, notam-se feições peculiares de relevo constituído por rochas carbonáticas, como morros arredondados e algumas dolinas.

Os contatos entre as grandes unidades metacarbonáticas e pelíticas são tectônicos na área estudada e estão bem evidenciados nas fotografias aéreas, através de feições representadas pelas Falhas Ribeira e Carumbé.

### **2.2. MAPEAMENTO GEOLÓGICO**

Dois mapas geológicos foram elaborados durante a pesquisa. Um deles, na escala 1:50.000, compreendendo toda a porção da Serra do Carumbé, reunindo informações de diversos mapas anteriores, destacando-se CPRM (1977), JICA (1983) e Campanha (1991). O outro mapa geológico foi executado na escala 1:10.000, abrangendo a área de detalhe da pesquisa. Para a execução deste segundo mapa, foram efetuados perfis geológicos ao longo de estradas, trilhas,

redes de drenagem e linhas das malhas da pesquisa litogeoquímica da rocha carbonática. Grande parte dos dados geológicos foram obtidos no campo concomitantemente à amostragem voltada para a geoquímica de rochas metacarbonáticas e calcita associada.

Foram coletadas informações em 94 afloramentos distribuídos ao longo da área, como exibido no mapa de pontos apresentado na Figura 2.

Os resultados obtidos com os mapeamentos geológicos são apresentados principalmente nos capítulos 3 e 4.

### 2.3. AMOSTRAGEM

Foram desenvolvidas várias campanhas de amostragem ao longo das áreas que apresentam as mineralizações de calcita, com as seguintes finalidades:

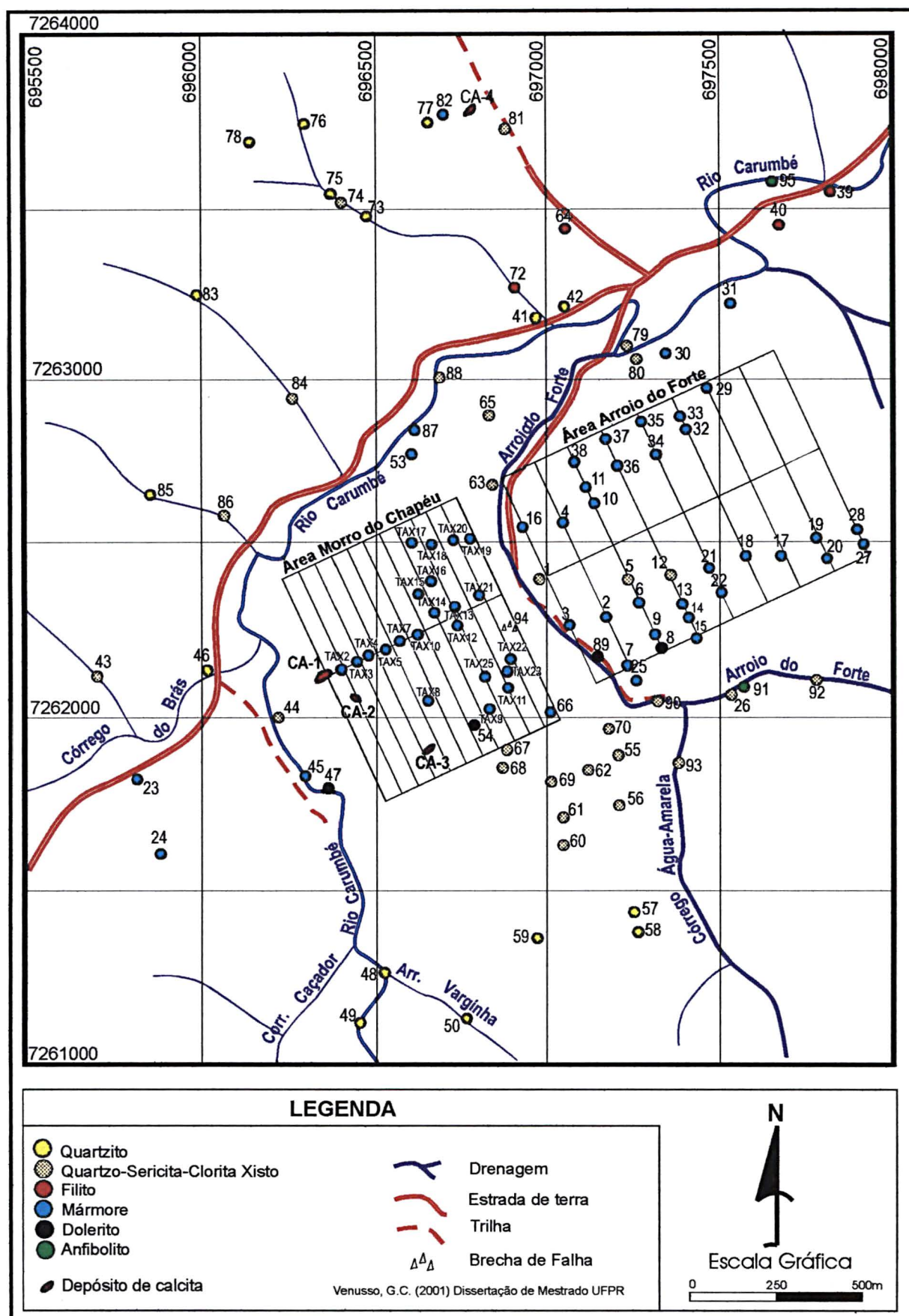
- A) Caracterização mineralógica e geoquímica dos depósitos de calcita e rochas carbonáticas encaixantes, visando a obtenção de informações sobre a gênese e os parâmetros que possibilitam o aproveitamento econômico;
- B) Caracterização petrográfica das diversas litologias do pacote hospedeiro das mineralizações de calcita.

A amostragem foi desenvolvida em 4 diferentes áreas de mineralizações de calcita, denominadas CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4 (Figuras 2 e 3).

#### 2.3.1. Amostras de superfície para estudos litogeoquímicos de calcita e rochas metacarbonáticas encaixantes

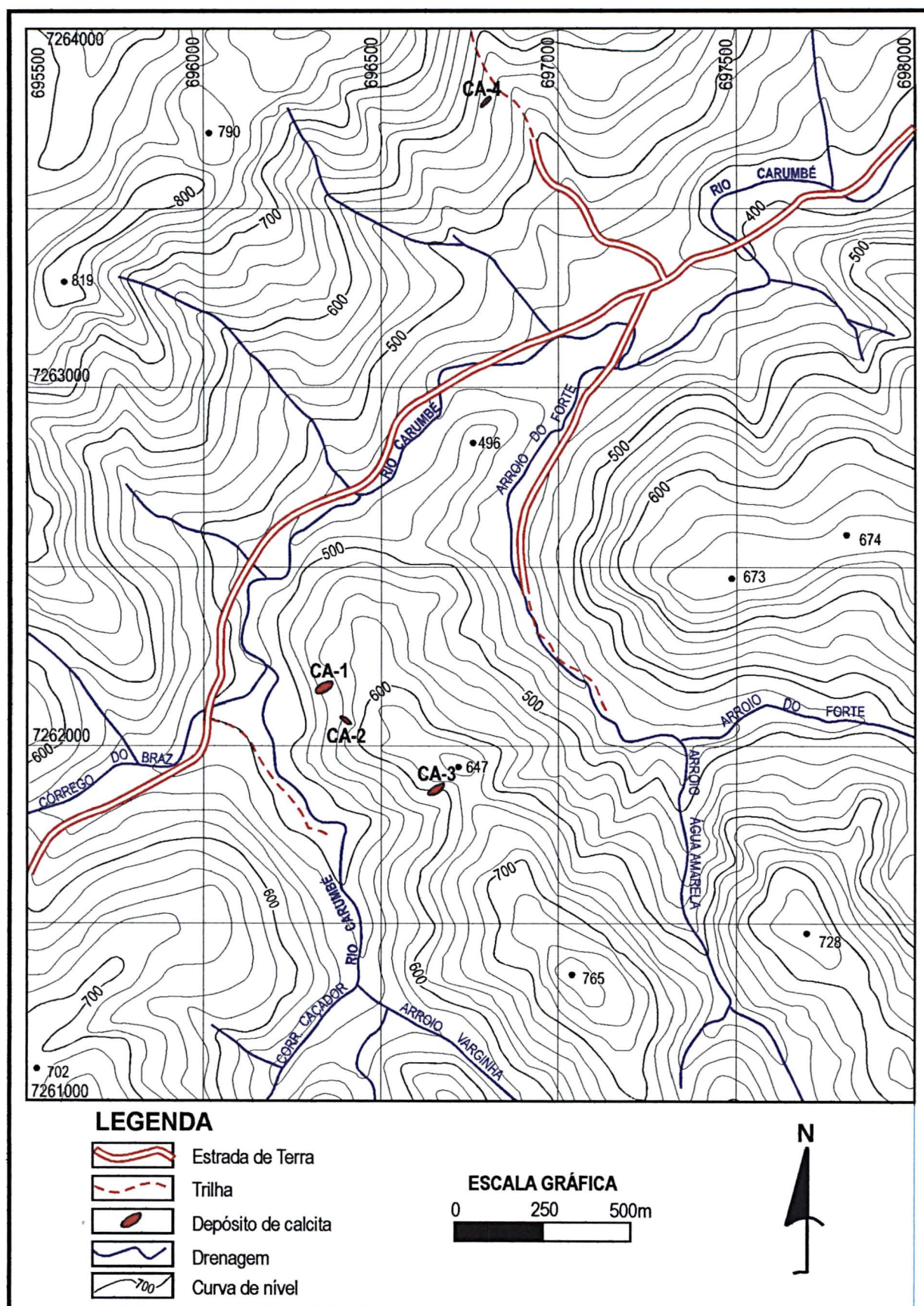
As amostragens, com o objetivo de caracterizar geoquímica e mineralogicamente calcita e rochas metacarbonáticas encaixantes, foram desenvolvidas em diversas unidades:

- Coleta de amostras de calcita dos depósitos. Foram coletadas amostras não intemperizadas de fases calcíticas diferentes, no que se refere ao hábito, coloração e estrutura;
- Coleta de amostras das rochas metacarbonáticas encaixantes nas áreas contíguas às mineralizações;
- Coleta de amostras em afloramentos distribuídos em diversos níveis da sequência metacarbonática.



**FIG. 2 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DOS AFLORAMENTOS VISITADOS**





**FIG. 3 - MAPA TOPOGRÁFICO DA ÁREA MINERALIZADA EM CALCITA**



Foram abertas picadas em malhas para a pesquisa de calcita e mármore encaixantes, as quais cobriram dois alvos que foram denominados área Morro do Chapéu e área Arroio do Forte (Figura 2). Estas malhas contêm uma linha base de direção N71°30'E, acompanhando a direção da sequência metacarbonática pesquisada e linhas abertas transversalmente a esta linha base. Na área Morro do Chapéu, as linhas transversais foram abertas a cada 50 metros, enquanto que na área Arroio do Forte, a cada 100 metros. Cada linha transversal tem um comprimento de 600 metros (300 metros para NW e 300 metros para SE), cortando perpendicularmente a direção da sequência metacarbonática. Estas linhas foram estaqueadas a cada 50 m. A coleta de amostras não seguiu um espaçamento rígido ao longo das linhas, mesmo porque esta dependeria da presença de afloramentos. Os critérios adotados para o espaçamento das linhas na abertura das malhas de pesquisa da sequência metacarbonática levaram em consideração a disposição estrutural em faixas (camadas) e a obtenção de uma distribuição adequada e representativa das amostras coletadas. Procedeu-se o controle das cotas nos diversos pontos das malhas para plotagem no mapa planialtimétrico de detalhe na escala 1:1.000 (Figura 10).

Ao todo foram coletadas 55 amostras em afloramentos de rocha metacarbonática, com o objetivo de serem analisadas quimicamente. Na área Morro do Chapéu, obteve-se 22 amostras de mármore coletadas ao longo de uma malha quadrática com espaçamento de 50 m, enquanto que na área Arroio do Forte foram coletadas 29 amostras em malha retangular com espaçamento de 50 por 100m. Algumas amostras foram coletadas fora das malhas descritas anteriormente para complemento de informações.

O procedimento adotado na amostragem de afloramentos de rochas metacarbonáticas foi como o descrito por Carr et al. (1994). Nesta amostragem, obteve-se um exemplar de amostra composta (método *chip sample*), tirando-se fragmentos de tamanhos uniformes, geralmente com dimensões de alguns centímetros, em pontos distribuídos por toda a

exposição rochosa. Neste processo, foram evitadas amostras em afloramentos intemperizados. O peso médio de cada amostra foi de 1,5 kg. Nos afloramentos maiores, para uma melhor representatividade, foi coletado um número maior de *chips*.

### 2.3.2. Amostras de sondagem

Foram realizados 7 furos de sonda rotativa diamantada, com um total de 224 metros, cujas orientações e metragens perfuradas encontram-se na Tabela 1. A execução destes furos visou estudar a continuidade do corpo calcítico CA-1, procurando dimensioná-lo, bem como obter informações da rocha metacarbonática encaixante em profundidade. O posicionamento e orientação dos furos considerou a direção do corpo calcítico CA-1 e a estrutura do mármore encaixante e foram locados de maneira que cortassem a estratificação ( $S_0$ ). Os furos FSC-1, FSC-2, FSC-3 e FSC-4 foram executados de um mesmo local e constituíram um leque de sondagem, com orientações diferentes, porém seguindo os mesmos critérios. A localização dos furos executados encontram-se na Figura 10, página 45.

**TABELA 1**

**DADOS DA SONDAGEM ROTATIVA DIAMANTADA – ÁREA CARUMBÉ**

<b>Furo</b>	<b>Direção</b>	<b>Inclinação</b>	<b>Comprimento (m)</b>
FSC-1	176°	40° SE	47,50
FSC-2	230°	60° SW	34,60
FSC-3	230°	70° SW	19,00
FSC-4	Vertical	90°	29,20
FSC-5	145°	45° SE	53,60
FSC-6	145°	40° SE	18,55
FSC-7	Vertical	90°	21,55

Após a descrição dos furos, foram selecionados os intervalos para a amostragem. Somente as amostras do furo FSC-1 foram analisadas quimicamente, num total de 32 amostras, compreendendo um intervalo de 30,50 m de espessura. A maioria das amostras foram coletadas a cada metro na coluna. As amostras foram obtidas partindo-se os testemunhos ao meio e o restante guardados em arquivo.

Os teores médios deste furo foram calculados ponderando-se os teores e espessuras de cada intervalo amostrado, já que estes não foram regulares na coluna amostrada, a partir da profundidade de 41,00 m. Como neste trecho a recuperação começou a ser mais baixa, devido a um aumento do grau de fraturamento da rocha, foi mais conveniente executar a testemunhagem em trechos mais curtos. Estes trechos foram analisados para se ter uma maior segurança dos resultados obtidos.

Os resultados das análises químicas e intervalos de amostragem do furo FSC-1 são apresentados e discutidos no item 6.2.3.

### 2.3.3. Amostras para estudos petrográficos

Além da descrição macroscópica das amostras obtidas em afloramentos durante a fase de mapeamento geológico, também foram coletadas amostras em sítios selecionados nos depósitos calcíticos e encaixantes para estudos petrográficos. Foram elaboradas lâminas delgadas para estudo de microscopia óptica de luz transmitida. No corpo principal de calcita (CA-1), foram coletadas amostras orientadas para efetuar o controle das microestruturas.

As lâminas delgadas foram preparadas no LAMIN - Laboratório de Laminação do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná.

### 2.3.4. Amostras para estudos de isótopos estáveis

Os isótopos estáveis são aqueles átomos cujo núcleo contém o mesmo número de prótons (mesmo número atômico), porém diferentes números de nêutrons (portanto, diferentes números de massas), e que não são prontamente radioativos ou instáveis.

Análises de isótopos estáveis de oxigênio e de carbono foram feitas em amostras de calcita e rochas metacarbonáticas encaixantes. Os dados obtidos foram interpretados com o objetivo de se caracterizar a fonte dos fluidos carbonáticos que geraram os depósitos de calcita e de se identificar o ambiente de formação da rocha metacarbonática encaixante.

Os dados de isótopos estáveis são apresentados através do parâmetro  $\delta$ , o qual representa o desvio em relação a um dado padrão de referência, sendo definido através da relação:  $\delta = \left\{ (R_{amostra} \div R_{padrão}) - 1 \right\} \times 1.000$ , expresso em por mil (‰), porque as razões

isotópicas representam valores muito baixos. Para os isótopos de C e O, os valores de R correspondem respectivamente a  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .

As razões  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  são referidas ao padrão PDB (Pee Dee Belemnite, Carolina do Sul, EUA), com valor de  $1123,75 \times 10^{-5}$  (Craig, 1957). As razões  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  podem ser referidas tanto ao padrão PDB como ao padrão SMOW-“ Mean Standard Ocean Water”, o qual representa a composição isotópica média da água do mar.

Razões relativas ao padrão SMOW podem ser convertidas para o padrão PDB, segundo Coplen et al. (1983) pela equação:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0,97002 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - 29,98$ .

Se adotado o padrão SMOW para as razões isotópicas, um valor  $\delta^{18}\text{O}$  de +10, por exemplo, significa que a amostra é 10 por mil (ou 1%) mais rica em  $^{18}\text{O}$  do que o padrão SMOW (Taylor, 1974).

Nas mesmas amostras foram determinadas as composições isotópicas de carbono e oxigênio. Foram analisadas 9 amostras, sendo 5 de calcita e 4 de rochas metacarbonáticas situadas nos contatos com os depósitos de calcita. As amostras CRB-01, CRB-02, CRB-04, CRB-7 e CRB-8B são pertencentes aos depósitos de calcita e as amostras CRB-03, CRB-05, CRB-06 e CRB-8 representam os mármore calcíticos encaixantes (Tabelas 10 e 11).

Os resultados obtidos a partir da interpretação dos dados das análises isotópicas são apresentados no Capítulo 6.

## 2.4. ATIVIDADES DE LABORATÓRIO

### 2.4.1. Análises químicas de calcita e rochas metacarbonáticas

Foram analisadas ao todo 101 amostras carbonáticas, distribuídas como segue: 7 correspondendo a calcita, 7 a rochas encaixantes situadas nas bordas dos depósitos calcíticos, 55 distribuídas em exposições da rocha metacarbonática dentro dos limites da área estudada e 32 amostras de subsuperfície correspondentes ao furo de sonda FSC-1. Este furo, executado com a inclinação de 40° SE, cortou a seqüência encaixante num trecho de 47,50 m.

Do total de amostras analisadas quimicamente, 79 foram analisadas no laboratório Lakefield Geosol Ltda, em Belo Horizonte e o restante (22 amostras referentes ao alvo Morro do Chapéu) no laboratório do Instituto de Tecnologia do Paraná-Tecpar, em Curitiba.

No laboratório da Geosol, foi utilizado o método de Fluorescência de Raios-X, para determinações dos óxidos CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O e MnO, com a fusão sendo feita com tetraborato de lítio. Para a determinação da perda ao fogo, a amostra foi calcinada a 1.000° C até peso constante. Os limites de precisão para o método empregado são de 20% para as amostras com resultados que se situam no intervalo de 0,01 a 0,51%; de 15% para as amostras entre 0,51 e 5%; de 10% para as amostras entre 5,1 e 50% e, para as amostras com resultados acima de 50% o limite de precisão é de 5%.

Nas amostras dos corpos de calcita e das rochas encaixantes próximas às mineralizações, além da determinação dos óxidos mencionados, foi feita uma varredura química por ICP-Espectrometria de plasma, com digestão multiácida, no laboratório da Geosol. Através deste método, foram determinados os elementos Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn e Zr. Para todas estas determinações, o limite de precisão do método é de 20%. A análise multielementar foi efetuada com o objetivo de se conhecer o conteúdo dos traços (em nível de p.p.m), tanto dos tipos de calcita dos depósitos como dos mármores encaixantes, obtendo-se subsídios para a interpretação genética, além de se investigar vestígios de possíveis halos de alteração hidrotermal que pudessem estar associados aos depósitos de calcita.

No laboratório da Tecpar, as 22 amostras de rochas metacarbonáticas foram analisadas para os óxidos CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e R.I (resíduo insolúvel em HCl). Para a determinação de CaO e MgO, foi utilizado o método do EDTA (Titulação). O Fe foi determinado por absorção atômica e posteriormente o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por cálculo estequiométrico.

#### 2.4.2. Estudos petrográficos

Na descrição macroscópica das amostras coletadas foram observados aspectos como a coloração, granulação, estrutura e mineralogia.

O exame das seções delgadas e captura de imagens micrográficas foram feitos no Laboratório de Análise de Petrologia e Mineralogia do Departamento de Geologia da UFPR. Neste estudo, foram caracterizadas as texturas, feições estruturais e paragêneses minerais, tanto primárias como secundárias. Os equipamentos utilizados foram: microscópio polarizador de luz transmitida e refletida Olympus Bx60; microscópio polarizador Nikon e para a captura e

tratamento de imagens micrográficas foi utilizado um sistema computadorizado, utilizando-se o programa Image Pro-Plus 2.0.

#### 2.4.3. Estudos de isótopos estáveis

A obtenção de dados isotópicos de O e de C, a partir de amostras de calcita e da rocha metacarbonática encaixante, visou a reunião de evidências para se estudar a origem dos fluidos mineralizantes que geraram as concentrações calcíticas. No Capítulo 6 são apresentados os dados obtidos e as interpretações realizadas.

A preparação das amostras para esta finalidade foi feita no LAMIR-Laboratório de Análises de Rochas e Minerais, do Departamento de Geologia da UFPR. As amostras foram inicialmente britadas e posteriormente moídas a menos de 150 mesh, sendo suficiente para as análises isotópicas 150 mg da amostra pulverizada. As análises isotópicas foram realizadas no laboratório CENA-USP (Piracicaba-SP). Antes de serem enviadas ao CENA, foi verificado se não ocorria nas amostras a presença expressiva de outras fases carbonáticas, além da calcita, que interfeririam nas razões isotópicas obtidas de C e de O em função da extração de gás CO<sub>2</sub> de amostras multicarbonatos. Para isso, foi feito no LAMIR-UFPR um estudo de difração de raios-X (aparelho Philips PW 1830 Generator) tanto nas amostras de calcita como da rocha metacarbonática encaixante. Neste estudo constatou-se a presença em quantidades insignificantes de dolomita nestas amostras, com MgCO<sub>3</sub> abaixo de 0,7%.

No laboratório CENA-USP, as amostras sofreram ataque com ácido fosfórico a 100%, a uma temperatura controlada de 25°C, para extração de CO<sub>2</sub> das amostras de calcita. O CO<sub>2</sub> é a fonte dos isótopos de C e de O. Sob vácuo, foi feita a purificação do CO<sub>2</sub>, com retirada de água produzida na reação. Em seguida foram feitas as determinações dos isótopos <sup>18</sup>O, <sup>16</sup>O e <sup>13</sup>C, <sup>12</sup>C através de um espectrômetro de massa (aparelho Finnigan Delta Plus) com uma precisão de 0,1‰ para as razões isotópicas determinadas.

Com o objetivo de complementar as informações fornecidas pelos estudos de isótopos estáveis, visando principalmente a obtenção de dados que possibilitassem a determinação da temperatura dos fluidos mineralizantes, foram elaboradas lâminas bipolidas para estudo de inclusões fluidas.

Primeiramente as lâminas bipolidas foram descritas sob um microscópio polarizador, procurando detectar e classificar a presença de inclusões. A calcita está entre os minerais nos quais é muito comum a presença de inclusões fluidas; porém, devido à sua clivagem, pode haver o escape de fluidos comprometendo o estudo. As inclusões em minerais de baixa dureza como a calcita e a barita são suscetíveis de vazamentos e geralmente estes vazamentos ocorrem para fora das inclusões, podendo mesmo ocorrer durante a preparação das amostras, devendo-se tomar cuidados no estudo das inclusões fluidas destes minerais (Shepherd et al., 1985).

Lamentavelmente, as inclusões primárias detectadas nas amostras de calcita das mineralizações da Serra do Carumbé apresentam dimensões menores que 3  $\mu\text{m}$ , inviabilizando as determinações nos microscópios termo-elétricos disponíveis no LAMIR-Laboratório de Minerais e Rochas da UFPR e do laboratório de inclusões fluidas do Instituto de Geociências da USP. A ocorrência de inclusões secundárias é bastante comum, estando alinhadas ao longo dos planos de clivagem. Não obstante, estas inclusões não apresentariam valores aproveitáveis para uma interpretação dos parâmetros da formação dos minerais.



### 3. GEOLOGIA REGIONAL

#### 3.1. HISTÓRICO E EVOLUÇÃO DOS ESTUDOS LITOESTRATIGRÁFICOS

A região do Vale do Ribeira tem sido alvo de diversos estudos geológicos desenvolvidos por pesquisadores de universidades, institutos de pesquisa, empresas estatais e privadas, motivados em grande parte pela complexidade geológica dos terrenos pré-cambrianos e pelas mineralizações que esta região apresenta. Os domínios litológicos são constituídos principalmente por pacotes de rochas meta-vulcano-sedimentares de idade proterozóica pertencentes ao Grupo Setuva e ao Grupo Açungui. Na região afloram núcleos de um embasamento gnáissico-migmatítico paleoproterozóico ( $2.000 \pm 200$  Ma) definido por Siga et al. (1995) como Complexo Atuba. Todo o conjunto encontra-se intrudido por corpos graníticos de idade Brasileira e por unidades rochosas mais jovens, representadas por maciços (stocks) básicos a intermediários, alcalinos e diques básicos do Mesozóico.

Tem havido muita controvérsia sobre a divisão estratigráfica regional, traduzida por um grande número de colunas estratigráficas publicadas. Este fato deve-se principalmente à complexidade tectono-estrutural da área, que apresenta falhas de empurrão de baixo ângulo, falhas normais e transcorrentes. As rochas metamórficas apresentam-se com dobramentos, em muitas partes de caráter isoclinal e evidências do fenômeno de transposição.

Derby (1878) foi o primeiro pesquisador a se referir às rochas do Vale do Açungui, no Estado do Paraná, descrevendo os metassedimentos presentes nesta localidade. Oliveira (1927) englobou estas rochas no que denominou de Série Açungui, separando “os metassedimentos de idade mínima ordoviciana de um embasamento cristalino de idade arqueana”.

A partir da década de 50, a chamada “Série Açungui”, começou a ser subdividida. Bigarella e Salamuni (1956) definiram as Formações Setuva e Capiu, a leste de Rio Branco do Sul, no Estado do Paraná, mediante o reconhecimento de ordenação estratigráfica e identificação de discordâncias angulares e metamórficas. Posteriormente, Bigarella & Salamuni (1958) diferenciaram no pacote uma outra unidade que denominaram de Formação Votuverava, estabelecendo uma coluna litoestratigráfica, contendo da base para o topo as Formações Setuva, Capiu e Votuverava. Estes autores caracterizam a Formação Setuva como uma unidade

composta por quartzitos, sericita-quartzitos, filitos, anfíbolitos, biotita-xistos e rochas gnáissicas. Esta unidade constitui o núcleo de um anticlinório, que ficou conhecido como Anticlinal do Setuva, localizado a norte da cidade de Bocaiúva do Sul. A Formação Capiru foi identificada por Bigarella & Salamuni (1958) e nela reconheceram as seguintes litologias: metadolomitos, filitos rítmicos, quartzitos e itabiritos. Na Formação Votuverava, unidade na qual se encaixam os depósitos de calcita estudados, foram descritos “calcários” (na realidade são metacalcários ou mármore calcíticos), filitos rítmicos, quartzitos e anfíbolitos. Ainda segundo Bigarella & Salamuni (op. cit.), a Formação Votuverava se distingue da Formação Capiru por conter rochas calcárias (metacalcários) com baixos teores de magnésio, enquanto que na Formação Capiru predominam os dolomitos (metadolomitos) e a presença de quartzitos é mais importante que na Formação Votuverava.

Almeida (1956, 1957) definiu a Formação Itaiacoca, referindo-se aos metassedimentos que se estendem da serra homônima até o vale do Taquari-Mirim, que incluem metadolomitos com *Collenia*, sendo sugerido em seguida por Bigarella e Salamuni (1959) uma equivalência desta unidade com a Formação Capiru. Atualmente, a unidade Itaiacoca possui o status de grupo e apresenta uma configuração diferenciada do Grupo Açungui (Hasui et al. 1984a, Souza 1990, Lima 1993, Reis Neto 1994, Gondim 2000).

Marini et al. (1967), referindo-se ao Grupo Açungui, separam uma unidade litoestratigráfica da Formação Votuverava, a qual denominam Formação Água Clara, apresentando cálcio-filitos, metacalcários e metabasitos, ficando esta posicionada estratigraficamente sobre a Formação Votuverava. Posteriormente, Marini (1970), coloca a Formação Setuva como intermediária entre o embasamento arqueano e o Grupo Açungui, considerando-a como uma unidade mais antiga, baseando-se em aspectos metamórficos e estruturais. Esta disposição estratigráfica para a Formação Setuva foi reiterada por Fuck et al. (1971).

Ebert (1971), com base em dados de campo e petrográficos obtidos em perfil realizado na estrada que liga Curitiba a Adrianópolis (BR-476), na área do anticlinal do Setuva, separa da Formação Setuva as rochas gnáissicas, denominando o conjunto de Grupo Pré-Setuva. O conjunto constituído pelas demais litologias (micaxistos, filitos e quartzitos) foi mantido na Formação Setuva, a qual foi considerada como unidade basal do Grupo Açungui.

Popp et al.(1979) sugerem formalmente a elevação da Formação Setuva para a categoria de grupo, subdividindo-o em Formação Meia Lua, constituída pelas rochas gnáissicas e Formação Betara, constituída por quartzitos e micaxistos sobrepostos à Formação Meia Lua.

Schöll et al. (1980) estudando as seqüências que compõem o anticlinal do Setuva, subdividem o Grupo Açungui nas fácies Votuverava e Capiu, assentadas em discordância sobre a Formação Setuva, que não integraria o Grupo Açungui. Na subdivisão, a unidade Setuva fica sendo constituída pelos xistos, mármore dolomíticos e quartzitos, enquanto que as rochas gnáissicas são atribuídas ao complexo Pré-Setuva.

Veiga & Salomão (1980) definem a Formação São Sebastião no vale do rio homônimo, próximo à confluência com o rio Ribeira, no Estado do Paraná, estudando uma seqüência vulcano-sedimentar, composta da base para o topo, por micaxistos, quartzitos, filitos grafitosos, metabasitos, clorita-xistos, cálcio-clorita-xistos e mármore calcíticos.

Piekarz (1981) define a Seqüência Perau, considerando-a como embasamento do Grupo Açungui, sendo constituída por quartzitos, mármore, micaxistos, anfíbolitos, metavulcânicas félsicas e metatufos, admitindo que fosse correlata à Formação São Sebastião de Veiga & Salomão (1980).

Fritzsons Junior et al. (1982) atribuem a categoria de grupo para a Formação Setuva e ampliam a sua área de abrangência, definindo a Formação Perau, correspondente à Seqüência Perau de Piekarz (op. cit.), e propõem a retirada da Formação Água Clara do Grupo Açungui.

Schöll et al. (1982) apresentam uma revisão crítica da grande complexidade de diferentes definições e atribuições referentes às unidades que integram os Grupos Setuva e Açungui. Nesta ocasião, a ordenação estratigráfica já considerava o Grupo Açungui, englobando as Formações Votuverava e Capiu e sobreposto ao Grupo Setuva. Estes grupos se dispunham sobre a unidade Pré-Setuva e o Complexo Cristalino. Fritzsons Junior et al. (op. cit.) asseveram que o Complexo Cristalino diferencia-se do Complexo Pré-Setuva por conter rochas sem orientações preferenciais, com estruturas circulares, enquanto que o conjunto Pré-Setuva mostra-se geralmente bem estruturado, com orientação. Estes autores descrevem diversas litologias na Formação Perau, como quartzitos, rochas carbonáticas, xistos clásticos, metabasitos, rochas metavulcânicas e formações ferríferas bandadas, enquanto que a Formação Água Clara apresenta

metacalcarenitos, cálcio-xistos, metacherts, metacalcários calcíticos e dolomíticos, xistos verdes e xistos que apresentam granada e anfibólios da séries da cummingtonita.

Chiodi Filho (1984) efetua uma síntese da geologia das regiões do sul do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná, admitindo um significativo aumento da área de exposição do Grupo Setuva. Este autor considera o Grupo Açungui subdividido nas Formações Votuverava, Capiru e Iporanga. Esta última foi definida por Leonardos (1934), referindo-se aos conglomerados da região homônima e interpretados como tilitos. Chiodi Filho (op. cit.) considera o Grupo Setuva sotoposto ao Açungui e constituído pelas Formações Itaiacoca, Água Clara e Perau.

Andrade e Silva (1984) estudando a jazida de barita de Água Clara coloca que a Formação Perau do Grupo Setuva representa o controle litoestratigráfico do depósito, sendo equivalente à Seqüência Perau de Piekarz (1981), correlacionável com a Formação São Sebastião de Veiga e Salomão (1980). Este autor adotou o Setuva como grupo e propõe que as definições das formações desta unidade deveriam seguir, por uma questão de antecedência, a ordenação de Popp et al. (1979), na qual haviam sido propostas as Formações Meia Lua e Betara.

Os trabalhos do projeto Anta Gorda (JICA/MMAJ, 1981, 1982, 1983 e 1984) subdividiram o Grupo Açungui, da base para o topo nas Formações Açungui AI, Açungui AII e Açungui AIII, sendo a Formação Açungui AI correspondente à Formação Perau e denominada como Formação Setuva a unidade basal contendo rochas gnáissicas.

Hasui (1986) desenvolve um novo modelo para a geologia do Vale do Ribeira, reconhecendo regionalmente rochas arqueanas de um embasamento gnáissico-granitóide, o qual denominou de Complexo Apiaí-Mirim, estendendo-se a nordeste do lineamento Lancinha-Itapeúna, apresentando-se parcialmente migmatizado, com enclaves restritos de quartzitos, xistos, rochas cálcio-silicáticas, mármore, formações ferríferas bandadas, anfibolitos e metaultrabasitas. Associando-se ao Complexo Apiaí-Mirim, tem-se um pacote metavulcano-sedimentar, designado Grupo Ribeira, também pertencente ao Arqueano, incluindo rochas vulcânicas e intrusivas básicas metamorfizadas e metassedimentos diversos como metaconglomerados, quartzitos, xistos, gnaisses, filitos, rochas cálcio-silicáticas e mármore. Este trabalho coloca o Grupo Açungui no Proterozóico Superior, englobando as Formações Itaiacoca, Capiru, Antinha e o Subgrupo

Lajeado. O Subgrupo Lajeado, de acordo com Hasui (op. cit.) tem sua seção tipo na estrada que liga Apiaí a Iporanga, englobando as seguintes formações, do topo para a base:

- Formação Serra da Boa Vista: pacote psamo-pelítico, com estreita analogia com a Formação Betari, tendo limite superior erosivo, alcançando 800 metros de espessura;
- Formação Mina de Furnas: pacote carbonático-pelítico, que alcança 600 metros, nela estando alojadas as mineralizações de Pb, Zn e Ag das minas de Furnas, Panelas e Barrinha, bem como as de fluorita de Sete Barras e Carumbé, correlacionável à seqüência da Formação Votuverava, encaixante das mineralizações de calcita do rio Carumbé;
- Formação Água-Suja: pacote pelítico, com algumas intercalações de psamitos finos, que alcançam 1.000 metros de espessura;
- Formação Bairro da Serra: pacote carbonático-pelítico, reunindo calcários e dolomitos, com intercalações de filitos, cálcio-filitos e calcarenitos, com espessura alcançando 500 metros, sendo nesta unidade que se encontra a caverna de Santana e contém as mineralizações de Pb, Zn e Ag do Rocha e Lajeado;
- Formação Betari: pacote psamo-pelítico, constituído por filitos, xistos finos, quartzitos e metaconglomerados oligomíticos, com espessura superior a 500 metros.

Campanha et al. (1987) propõem um novo arranjo da nomenclatura litoestratigráfica para o pré-cambriano do sudeste do Estado de São Paulo e nordeste do Estado do Paraná, no qual são adotadas unidades menos abrangentes e mais seguras quanto à continuidade física e associações litológicas. Neste modelo é configurado um conjunto de unidades paralelas, em geral com direção NE, abrangendo de NW para SE as seguintes unidades litoestratigráficas: Formação Itaiacoca, Formação Água Clara, Complexo Apiaí-Mirim, Subgrupo Lajeado, Formação Iporanga, Formação Perau, Formação Setuva, Formação Capiçu e Complexos Pré-Setuva e Costeiro.

Andrade e Silva (1990) apresenta para a região do Vale do Ribeira no Estado do Paraná, situada a norte de Curitiba, a seguinte coluna litoestratigráfica:

Proterozóico Superior	Grupo Açungui	Formação Votuverava / Formação Capiru
Proterozóico Médio	Grupo Setuva	Formação Água Clara / Formação Perau
Proterozóico Inferior	Complexo Gnáissico Pré-Setuva	
Arqueano	Complexo Gnáissico Migmatítico	

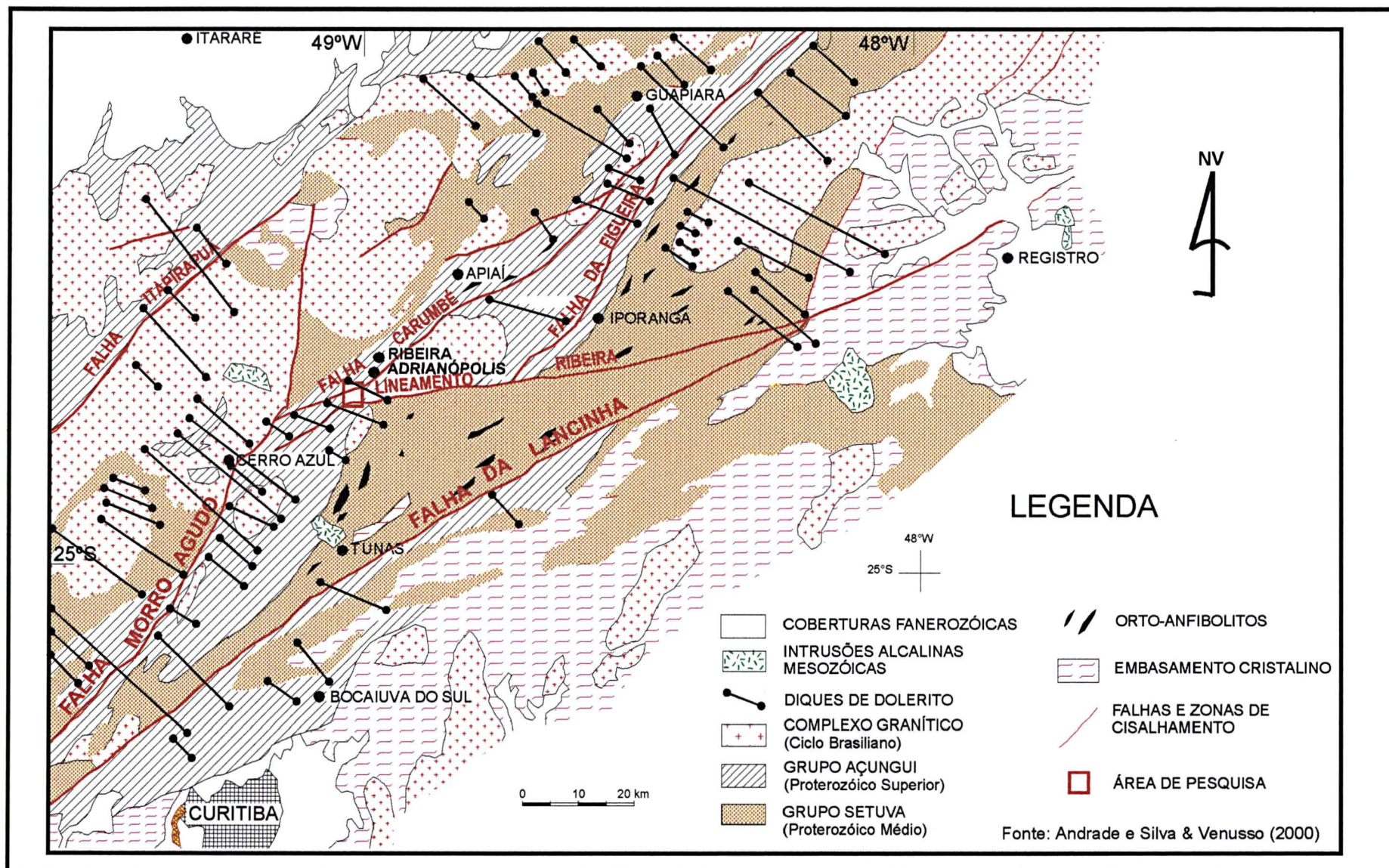
Campanha (1991) discute a tendência que existe em se hierarquizar algumas unidades, apresentando um esquema, no qual o Grupo Açungui passaria a supergrupo. O Supergrupo Açungui estaria assentado sobre um Complexo Gnáissico-Migmatítico e composto, da base para o topo, pelas seguintes unidades litoestratigráficas: Grupo Setuva, Formação Capiru, Grupo Votuverava, com este sendo subdividido nos Subgrupos Lajeado e Ribeira, Formação Água Clara e Grupo Itaiacoca.

### 3.2. CORPOS INTRUSIVOS

Na região do Vale do Ribeira, ocorrem diversos maciços graníticos, de forma circular ou alongados na direção NE-SW. Estas intrusões graníticas afetaram o pacote de rochas metavulcano-sedimentares da região e ocorreram durante a orogenia Brasiliana (Cordani & Bittencourt, 1967; Cordani & Kawashita, 1971; Batolla Jr. et al., 1977), entre 650 e 450 m.a. atrás. Os corpos batolíticos exibem uma forte variação composicional desde granito até diorito, enquanto que os stocks são predominantemente de composição granítica sensu stricto. Estas intrusões provocaram modificações substanciais nas rochas encaixantes, tais como metamorfismo de contato, metassomatismo, injeções de diques pegmatóides e participação ativa na recristalização e/ou remobilização de depósitos minerais existentes nos metassedimentos. As intrusões graníticas constituem fontes térmicas responsáveis pela geração dos sistemas hidrotermais que contribuíram para a formação de depósitos minerais, como os de calcita da Serra do Carumbé, objeto desta dissertação.

Os corpos graníticos da região estão constituídos por grandes batólitos, destacando-se Três Córregos e Cunhaporanga e por maciços circunscritos como os de Itaoca, Morro Agudo, Espírito Santo e Varginha e algumas apófises de dimensões não mapeáveis na escala da Figura 4 (1:1.000.000).





**FIG. 4 - MAPA GEOLÓGICO REGIONAL - REGIÃO DO VALE DO RIBEIRA**



Além das intrusões graníticas Brasilianas, as seqüências metavulcano-sedimentares pré-cambrianas da região foram cortadas posteriormente, durante o Jurássico/Cretáceo, por manifestações magmáticas de composição básico-ultrabásica a intermediária de natureza alcalina, algumas vezes associadas a carbonatitos. Este fenômeno está ligado ao evento tectono-magmático de reativação de plataforma definido por Almeida (1966, 1967) como reativação Wealdeniana e por Schobbenhaus & Campos (1984) como evento Sul-Atlântico. Neste período foram gerados os corpos intrusivos de Mato Preto, Itapirapuã, Barra do Itapirapuã, Jacupiranga, Banhadão e Tunas, além do enxame de diques de dolerito que apresentam direção predominante NW-SE (Figura 4) e mergulhos geralmente verticalizados.

### 3.3. CONTEXTO GEOTECTÔNICO E GEOCRONOLÓGICO

Em um contexto regional amplo, a região do Vale do Ribeira está inserida na Província Estrutural Mantiqueira, definida por Almeida et al. (1977), a qual se estende paralelamente à costa Atlântica, desde o sul da Bahia até o Uruguai, correspondendo a uma faixa de rochas metassedimentares e metaígneas deformadas, de idades pré-cambrianas a eo-paleozóicas.

A região do ponto de vista tectônico foi caracterizada por Almeida et al. (1973), denominando-a Cinturão Ribeira. Hasui et al. (1975) apresentam para a região uma compartimentação tectônica constituída por faixas/sistemas de dobramentos e maciços medianos. Nesta compartimentação, o Grupo Açungui, no qual se encaixam as mineralizações de calcita estudadas, faz parte do Sistema de Dobramentos Apiaí. Ainda de acordo com Hasui et al. (op.cit.), esta faixa sofreu evolução durante o Ciclo Brasileiro e se caracteriza por conter rochas ectiníticas metamorfizadas nas fácies xisto verde a anfibolito.

Diversos modelos geotectônicos foram propostos para explicar a evolução geológica pré-cambriana e eo-paleozóica da região. Os trabalhos pioneiros adotavam na época a terminologia dos diversos compartimentos geossinclinais e rifteamento, destacando-se os de Petri & Suguio (1969), Marini (1970), Almeida et al. (1973) e Porada (1979). Posteriormente, Chiodi Filho (1984) atribui evolução de aulacógeno para a área.

Almeida (1989) apresenta uma compartimentação da região do Vale do Ribeira baseando-se no trabalho de Hennies et al. (1967) na região a noroeste da capital paulista,

separando a região em blocos justapostos, com características próprias ou semelhanças entre si, separados por importantes falhamentos transcorrentes. Campanha (1991) observa que esta delimitação em blocos tectônicos, embora observável, não deve ser tomada como uma compartimentação rígida e absoluta, pois o limite entre os ambientes tectônicos não seriam bruscos, podendo os mesmos registrarem eventos correlacionáveis em função de uma evolução sincrônica.

Foram delimitados por Almeida (op.cit.) seis compartimentos tectônicos para a região do Vale do Ribeira apresentados em seguida:

Compartimento I: localizado a sudeste da falha da Lancinha-Itapeúna e a noroeste do embasamento cristalino gnáissico-migmatítico;

Compartimento II: localizado entre a falha Lancinha-Itapeúna, a sudeste, e a falha de Morro Agudo e lineamento Ribeira, a noroeste;

Compartimento III: localizado entre a falha da Figueira, a noroeste, e o lineamento Ribeira, a sudeste;

Compartimento IV: separado pelas falhas do Carumbé e Espírito Santo, a noroeste, e o lineamento Ribeira e a falha da Figueira, a sudeste;

Compartimento V: onde se encontram o granito Três Córregos e a Formação Água Clara. É separado, a noroeste pela falha de Itapirapuã e a sudeste pelas falhas de Morro Agudo, Quarenta Oitava, Carumbé e Espírito Santo.

Compartimento VI: localizado entre o granito Cunhaporanga, a noroeste, e a falha de Itapirapuã, a sudeste.

Na compartimentação tectônica apresentada, a área da Serra do Carumbé e os depósitos calcíticos estudados estão inseridos no compartimento IV. O contexto geotectônico no qual os corpos de calcita estão inseridos e os eventos que afetaram o pacote metassedimentar do Grupo Açungui e que teriam contribuído para a geração destas mineralizações são discutidas com mais detalhes no item 7.2. desta dissertação.

Trabalho recente de Campanha & Sadowski (1999) define o domínio Apiaí, referindo-se à porção sudeste do Cinturão Ribeira, constituído de rochas supracrustais de baixo a médio grau de metamorfismo, o qual denominam Supergrupo Açungui, cuja evolução teria tido início no paleo a mesoproterozóico.

O modelo de evolução tectônica de Campanha & Sadowski (op.cit.) para o domínio Apiaí segue a seguinte sequência de eventos: rifteamento continental - desenvolvimento de plataformas carbonáticas - subducção com fechamento do oceano Apiaí e colisão com o cráton Luís Alves - migração da zona de subducção para leste e desenvolvimento de arco magmático sobre o cinturão Apiaí, com magmatismo granítico cálcio-alcálico sin a pós-tectônicos - ajustamento transcorrente, magmatismo granítico pós-tectônico e desenvolvimento de bacias “pull-apart”, sendo estas formadas durante a orogenia Brasileira.

Os dados geocronológicos referentes às rochas e mineralizações da região do Vale do Ribeira são relativamente escassos. A CPRM (1981) realizou datações pelo método Rb-Sr em amostras de xistos localizados na região da mina do Perau, obtendo idades convencionais variando de 2.150 a 1.200 Ma. JICA (1982) datou amostras de galena da mina do Perau por isótopos de chumbo, obtendo as idades de 1.400 e 1430 Ma, considerando-as contemporâneas à época de sedimentação. Estes dados são considerados não conclusivos por Hasui et al. (1984b), pois segundo estes autores, para uma interpretação mais segura dos dados geocronológicos, seria desejável um maior número de datações, por diferentes métodos, já que o Complexo Setuva envolveria uma história evolutiva, com eventos tectônicos superimpostos. Chiodi Filho (1984) apresenta para o Grupo Setuva idades isotópicas situadas entre 1.400 e 1.100 Ma. Tassinari et al. (1990) trabalhando com dados isotópicos de chumbo de várias minas da região do Vale do Ribeira, apresentam para as mineralizações do tipo Perau idades modelo que variam de 1.482 a 1.655 Ma, e para as mineralizações do tipo Panelas idades modelos que variam de 1.020 a 1.266 Ma, com estas estando inseridas no contexto do Grupo Açungui. Para esses autores, a idade mais jovem das mineralizações do tipo Panelas, pode sugerir a atuação de um evento metamórfico nesta época para a região. É importante lembrar que as seqüências encaixantes dos depósitos de calcita estudados na região da Serra do Carumbé são correlacionáveis às seqüências encaixantes dos depósitos de chumbo tipo Panelas.

Campanha (1991) obtém idades pelo método Rb-Sr de  $765 \pm 35$  Ma em ardósias do Grupo Ribeira e de  $728 \pm 26$  m.a em xistos do Grupo Setuva, interpretando estas idades como sendo do principal evento metamórfico que afetou estas rochas.

### 3.4. DEPÓSITOS MINERAIS DO VALE DO RIBEIRA

Diversos processos geológicos que atuaram nos terrenos da região do Vale do Ribeira favoreceram a geração de vários tipos de mineralizações, destacando-se as sulfetadas de chumbo, zinco, prata e ouro, além das de barita, fluorita e calcita.

No âmbito do Grupo Setuva, ocorrem os depósitos estratiformes singenéticos sulfetados de chumbo e zinco, com prata, ouro e barita associados, presentes, por exemplo, nas minas Perau, Canoas e Água Clara. Estes depósitos encontram-se hospedados em níveis de rochas cálcio-silicáticas da Formação Perau. Barbour & Oliveira (1979), estudando este tipo de depósito na mina do Perau, atribuem uma gênese sedimentar, enquanto que Silva et al. (1982), Macedo (1986) e Andrade e Silva (1990) explicam a sua gênese como sendo de natureza exalativo-sedimentar. Posteriormente, Daitx (1996) estudando as mineralizações do tipo Perau das jazidas de Canoas e Perau, comprova, utilizando-se da interpretação de dados de isótopos de Pb e Sr e de isótopos estáveis de S, O e C que estas mineralizações têm uma gênese exalativo-sedimentar em ambiente de participação vulcânica, com características proximais. Ainda no âmbito do Grupo Setuva, Andrade e Silva (1990) estudando a mineralização baritífera estratiforme da jazida de Água Clara, atribui a ela uma origem exalativo-vulcano-sedimentar de natureza distal.

No âmbito do Grupo Açungui, ocorrem depósitos sulfetados de chumbo, contendo prata, e às vezes zinco como subprodutos. Estes depósitos são do tipo Mississippi-Valley (Andrade e Silva & Venusso, 2.000) e apresentam como principais exemplos Painhas, Rocha e Furnas. Estes depósitos estão encaixados em rochas metacarbonáticas da Formação Votuverava do Grupo Açungui. Tassinari et al. (1990), baseado-e em dados isotópicos de Pb e Sr, consideram uma origem crustal para as soluções mineralizantes, com os jazimentos tipo Painhas sendo formados a partir de processos de remobilização do chumbo crustal, alojando-se em planos de fraqueza.

Quanto às mineralizações de fluorita, Dardenne (1985) classifica os depósitos da região do Vale do Ribeira em 2 tipos:

- Tipo estratiforme Sete Barras: teriam se formado com soluções mineralizantes substituindo o calcário por fluorita e sílica, enquadrando-se nesta classificação o

depósito de Sete Barras, localizado no município de Adrianópolis-PR e o de Volta Grande, localizado no município de Cerro Azul-PR;

- Tipo carbonatito Mato Preto: depósitos de fluorita associados a carbonatitos, desenvolvidos em estágios tardios da diferenciação magmática alcalina, como por exemplo, o depósito de fluorita de Mato Preto, localizado no município de Cerro Azul e o depósito de Barra do Itapirapuã, localizado junto ao rio Ribeira, na divisa dos municípios de Cerro Azul e Itapirapuã Paulista.

Relacionadas aos corpos graníticos da região do Vale do Ribeira, são conhecidas mineralizações diversas associadas ao batólito Itaoca. As mineralizações mais importantes são de wollastonita e scheelita powellita. Ocorrem ainda sulfetos diversos (pirita, pirrotita, molibdenita, esfalerita, calcopirita e bornita), minerais supérgeos de cobre (malaquita e azurita), ouro e fluorita. Mello & Bettencourt (1998) apresentam os resultados do estudo sobre a gênese destas mineralizações. Segundo estes autores, estas mineralizações ocorrem em escarnitos que se formaram a partir de metamorfismo de contato sobre mármore de pendentes do teto da intrusão granítica. Os escarnitos mineralizados a wollastonita e scheelita powellita formaram-se num estágio metassomático entre 600° e 550°C, enquanto as demais formaram-se através de estágios hidrotermais, sendo gerados em temperaturas sucessivamente mais baixas, a partir de 550°C.

Os depósitos de calcita serão descritos no item seguinte.

### 3.5. DEPÓSITOS DE CALCITA DO VALE DO RIBEIRA

Na região do Vale do Ribeira, associada à sequência de rochas metacarbonáticas da Formação Votuverava do Grupo Açungui, além das concentrações calcíticas apresentadas nesta dissertação, ocorrem diversas outras, destacando-se as descritas abaixo:

**Depósito de Catas Altas:** é o único depósito de calcita atualmente em lavra na região do Vale do Ribeira. A área de Catas Altas encontra-se no município de Ribeira-SP, e a mina é operada pela Minabe de Mineração Ltda. Trata-se de corpo calcítico tabular encaixado em mármore da Formação Votuverava, Grupo Açungui. Este depósito situa-se nas proximidades do granito Três Córregos. Ocorre calcita de cores branca e creme, de granulação predominantemente grossa. A produção atual de calcita é de 350 a 400 toneladas mensais (fonte: Minabe). O produto

é moído nas proximidades da mina e vendido na maior parte para os mercados de São Paulo e Curitiba, aproveitado nas indústrias de cerâmica, eletrodos, ração e sais minerais.

**Depósito Pinhalzinho:** Está situado no município de Adrianópolis-PR. A mineralização de calcita ocorre em veio encaixado em metacalcários da Formação Votuverava, Grupo Açungui, com um comprimento da ordem de centenas de metros e espessura variando de poucos centímetros a um máximo de seis metros. A calcita apresenta granulações variadas e coloração predominantemente bege, e foi extraída para a confecção de pedras ornamentais.

**Calcita Arroio do Tanque:** Está localizada a cerca de 3,5 Km a nordeste da área dos depósitos de calcita objeto desta dissertação. Ocorre associada com metacalcários da Formação Votuverava do Grupo Açungui, encontrando-se encaixada discordantemente com relação a estes, condicionados por um plano de falha com orientação N30°W/45NE. A MINEROPAR (1987, 1995) apresentou os resultados da pesquisa realizada nesta mineralização, distinguindo 3 tipos de minério:

- Minério microcristalino: considerado o minério primário, ocorrendo de forma bandada, estratificado e maciço, com coloração predominantemente bege;
- Minério sacaroidal: consiste de calcita amarela-clara a esbranquiçada, com um aspecto pulverulento, associada a quartzo leitoso e hialino, com estrutura boudinada;
- Minério cárstico: formado pela dissolução do minério microcristalino primário, formando cavidades e brechas de colapso cimentadas por calcita, sendo o tipo mais comum e importante do ponto de vista econômico.

A mineralização de calcita da Serra do Carumbé, objeto desta dissertação, apresenta quatro corpos de calcita encaixados em mármore da Formação Votuverava do Grupo Açungui. As dimensões variam de 1,50 a 4,10 metros de largura. As demais características são apresentadas nos outros itens desta dissertação, principalmente no Capítulo 5.

## 4. GEOLOGIA LOCAL

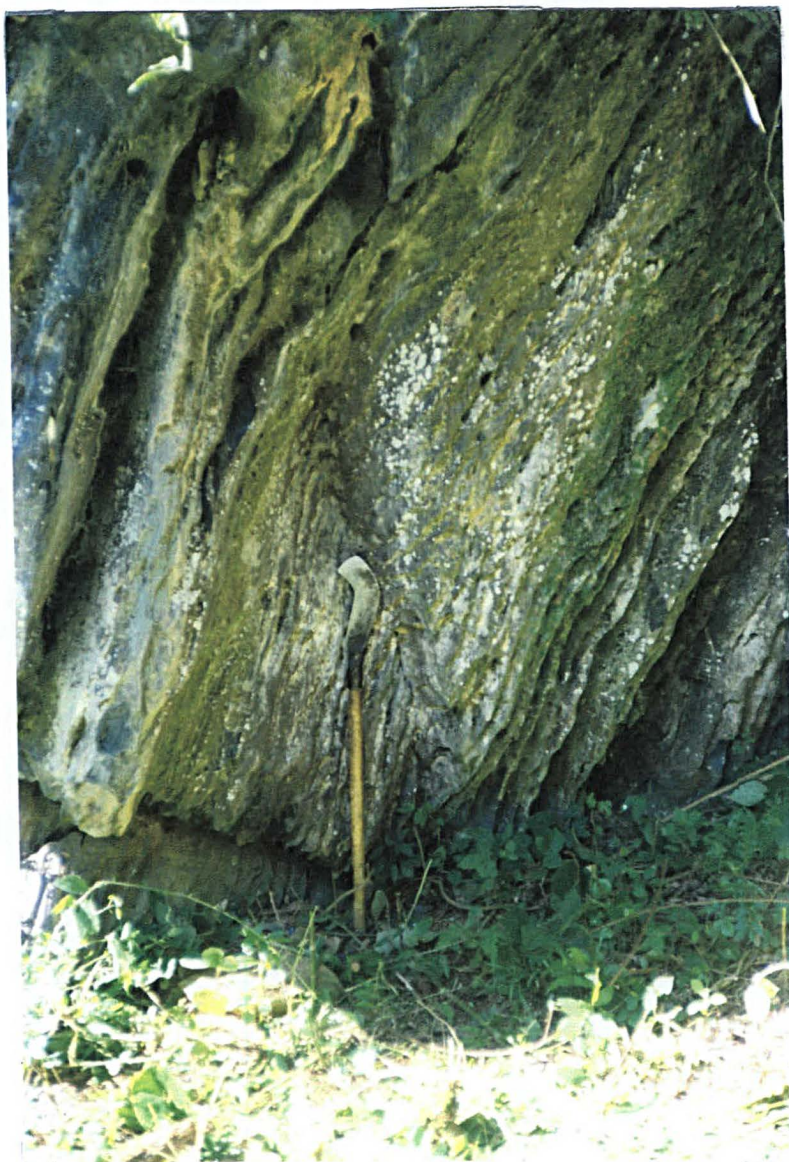
### 4.1. GEOLOGIA DA REGIÃO DA SERRA DO CARUMBÉ

A Serra do Carumbé, localizada no município de Adrianópolis-PR, apresenta-se alongada na direção NE-SW, alcançando altitudes de até 885 metros acima do nível do mar. Esta serra constitui-se no divisor de águas entre as drenagens pertencentes à bacia do rio Carumbé e as drenagens pertencentes à bacia do rio do Rocha. Os rios Carumbé e do Rocha são afluentes da margem direita do rio Ribeira.

A região compreendida por esta serra é constituída essencialmente por rochas metassedimentares psamo-pelíticas e carbonáticas, pertencentes à Formação Votuverava do Grupo Açungui. Ocorrem ainda corpos de rochas básicas representadas por diques de dolerito (e mais raramente como sills) e corpos de rochas anfibolíticas, ocorrendo na forma de sills, sendo estes mais antigos do que os diques de dolerito. A intrusão granítica mais próxima é o *stock* do granito Varginha (Figura 5), posicionado a cerca de 2.500 metros a sudeste da área onde ocorrem os depósitos de calcita. Trata-se de um corpo alongado, de dimensões por volta de 2,5 x 10 km, intrudido na maior parte em rochas da Formação Votuverava e em parte na Formação Perau do Grupo Setuva. Sua dimensão maior alinha-se segundo a estruturação regional N30°E, tendo o mesmo uma composição predominantemente monzogranítica.

As unidades meta-psamo-pelíticas estão representadas predominantemente por quartzitos, filitos, metarritmitos e xistos à base de quartzo, sericita, biotita, clorita e eventualmente granada.

As rochas metacarbonáticas constituem-se predominantemente de mármore calcíticos, com ângulos de mergulho, freqüentemente acima de 60° (Foto 1). Na unidade carbonática também ocorrem lentes constituídas por mármore dolomíticos e silicosos. As rochas metacarbonáticas apresentam-se geralmente estratificadas, com o acamamento sendo a única estrutura primária observada, ressaltado pelas diferentes colorações claro-escuro dos leitos e lâminas (Foto 2).



**FOTO 1 – Afloramento do mármore calcítico – Área Arroio do Forte, com alto mergulho do acamamento  $S_0$ .**

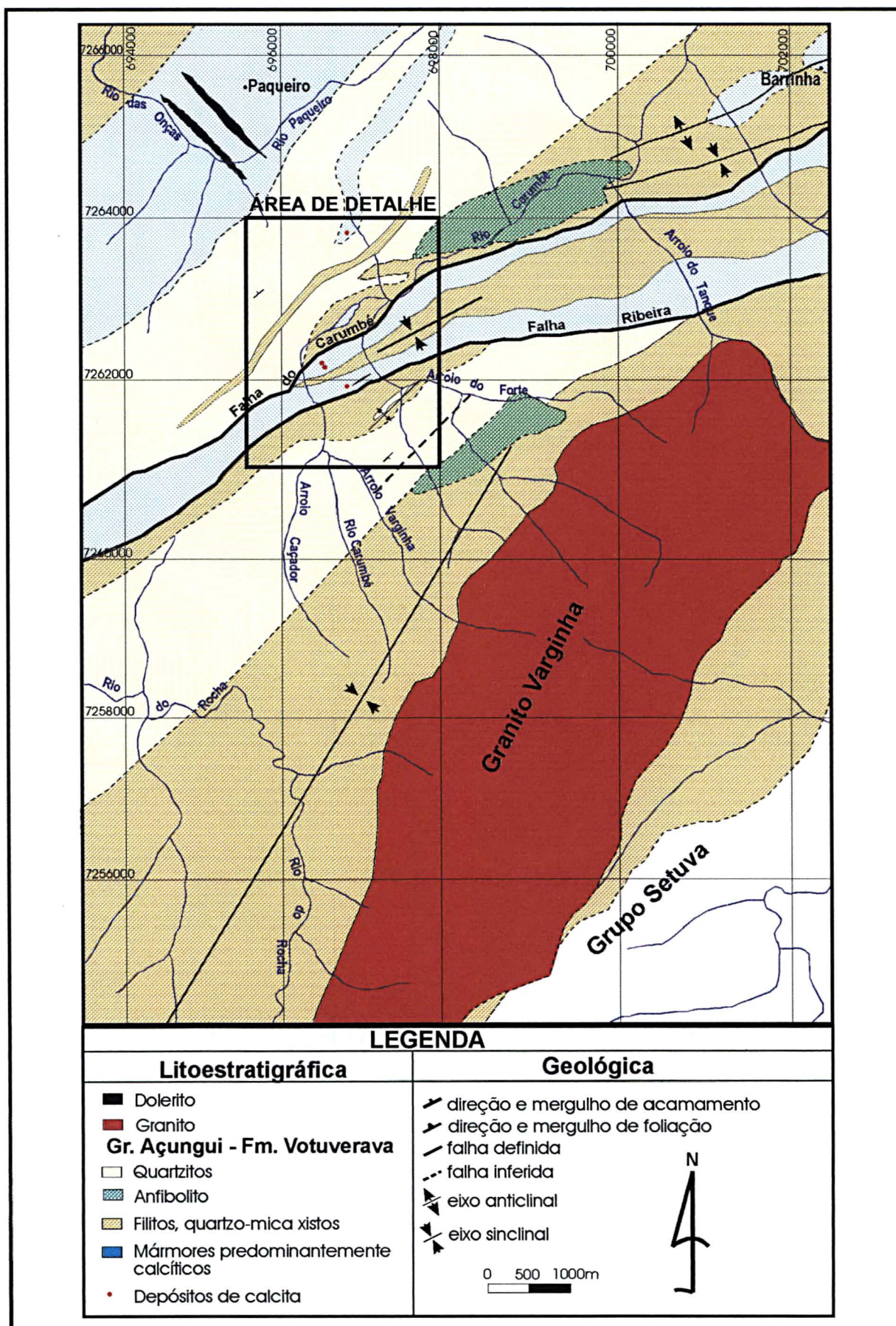




FOTO 2 – Mármore bandado – Furo FSC-5.

Estruturalmente, a região da Serra do Carumbé consiste em uma estrutura de sinclinório, com eixos de caimento NE. O pacote metassedimentar estende-se predominantemente na direção NE-SW, com mergulhos dominantemente altos (acima de  $60^\circ$  e muitas vezes verticalizados), com rumos para NW ou SE. Os lineamentos mais importantes dispõem-se segundo a orientação NE-SW, aos quais se ligam os grandes sistemas de falhas. O sistema de fraturas mais conspícuo dispõe-se na orientação NW-SE.





**FIG.5 - MAPA GEOLÓGICO DA REGIÃO DA SERRA DO CARUMBÉ**

A área da Serra do Carumbé é cortada pelo Lineamento Ribeira, na sua porção leste/sudeste, tendo mais a oeste a Falha de Morro Agudo. Estas grandes falhas apresentam características transcorrentes dextrais (Fiori, 1985) e exibem milonitização, silicificação e cataclase generalizada. Estes sistemas de falhas geraram outras falhas subsidiárias, de características sintética e antitética, algumas com dimensões expressivas, como a Falha do Carumbé. Esta falha define o vale do rio homônimo e atravessa a área dos depósitos de calcita apresentados nesta dissertação.

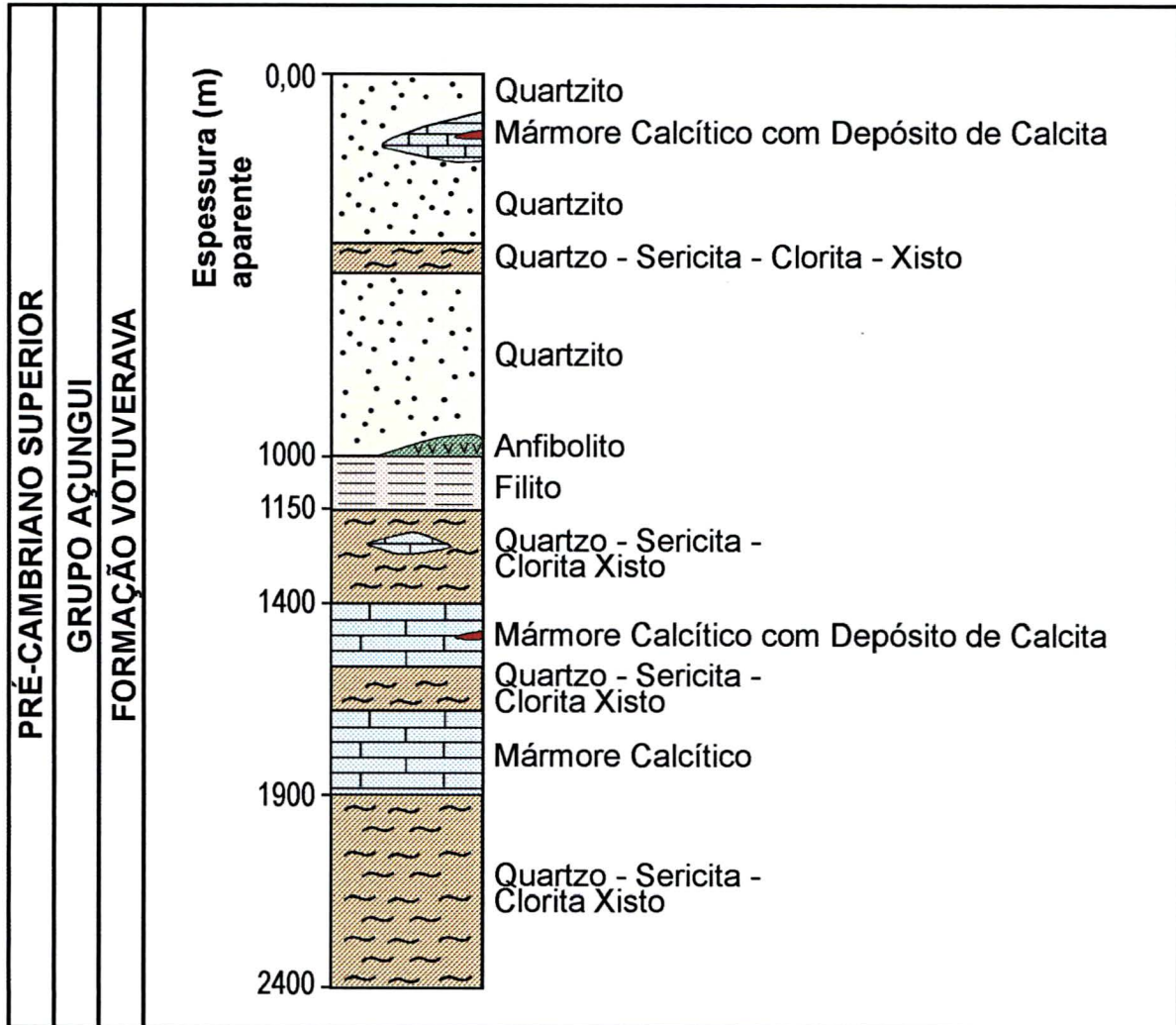
No aspecto recursos minerais, além da presença de mineralizações de calcita e dos mármore calcíticos, são conhecidas ocorrências de fluorita e galena, também associadas às rochas metacarbonáticas. Próximas à Serra do Carumbé, a cerca de 3 Km a NW e 6,5 Km a NE do centro da área estudada, situam-se, respectivamente, as minas de chumbo-zinco-prata do Paqueiro e Barrinha, alojadas nas seqüências metacarbonáticas da Formação Votuverava do Grupo Açungui (Figura 5).

#### 4.2. GEOLOGIA DE DETALHE DA ÁREA MINERALIZADA EM CALCITA

Dentro dos limites da área estudada, ocorre um espesso pacote de rochas pertencente à Formação Votuverava do Grupo Açungui, constituído de rochas metassedimentares com intercalações de rochas metavulcânicas. Neste pacote se distinguem as seguintes unidades litológicas (Figura 6): rochas metapelíticas, representadas por xistos e filitos; rochas metapsamíticas, representadas por quartzitos; rochas metacarbonáticas, representadas predominantemente por mármore calcítico; rochas metabásicas representadas por anfibolitos. A descrição detalhada destas rochas é dada no item 5.5.

O metamorfismo que afetou a seqüência sedimentar varia do grau baixo a médio, com paragêneses de fácies xisto-verde até a zona da biotita.

Intrudindo o pacote metassedimentar ocorrem diversos diques de doleritos (micro-gabros), com espessuras, em geral, de poucos metros, dispostos segundo a orientação preferencial NW-SE e aproximadamente verticais. Porém, um destes corpos na área ocorre como um sill, intercalado no mármore calcítico.



**FIG. 6 - COLUNA ESTRATIGRÁFICA LOCAL DA ÁREA MINERALIZADA EM CALCITA**



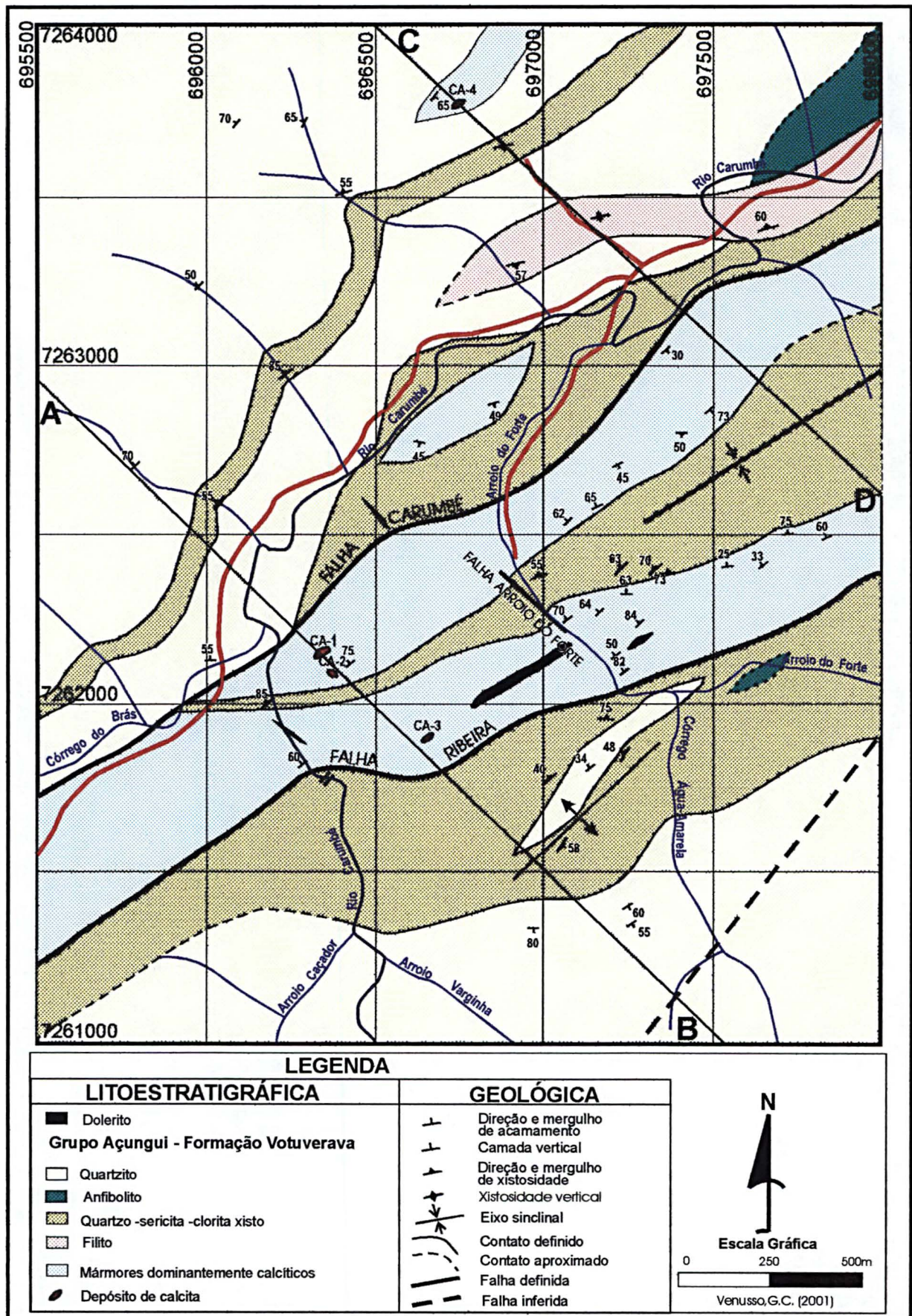
As rochas anfibolíticas na área se dispõem concordantemente à orientação NE-SW dos metassedimentos (Figura 7). Estes anfibolitos provavelmente correspondem a rochas básicas metamorfizadas.

Foram verificadas duas faixas de rochas metacarbonáticas, representadas predominantemente por mármore calcíticos. A mais importante delas, em área de abrangência, corresponde à sequência na qual estão inseridos os depósitos calcíticos CA-1, CA-2 e CA-3 (Figura 7). Esta faixa apresenta áreas mais dolomitizadas e silicosas. A outra faixa metacarbonática, na qual se insere o depósito calcítico CA-4, ocorre no setor norte da área estudada, com área de abrangência mais restrita que a faixa anterior.

Através dos trabalhos de mapeamento, obteve-se uma configuração litoestratigráfica na qual a unidade de rochas metacarbonáticas encaixantes dos depósitos calcíticos CA-1, CA-2 e CA-3 dispõe-se intercalada com rochas metapelíticas e quartzíticas. Sotopostos a esta unidade metacarbonática situam-se rochas metapelíticas e sobrepostos encontram-se rochas metapelíticas ou quartzitos (Figura 8). A unidade metacarbonática, que contém o depósito calcítico CA-4, ocorre como uma lente intercalada em quartzito (Figura 9), ocupando uma posição estratigraficamente superior em relação à unidade metacarbonática que contém os outros depósitos calcíticos.

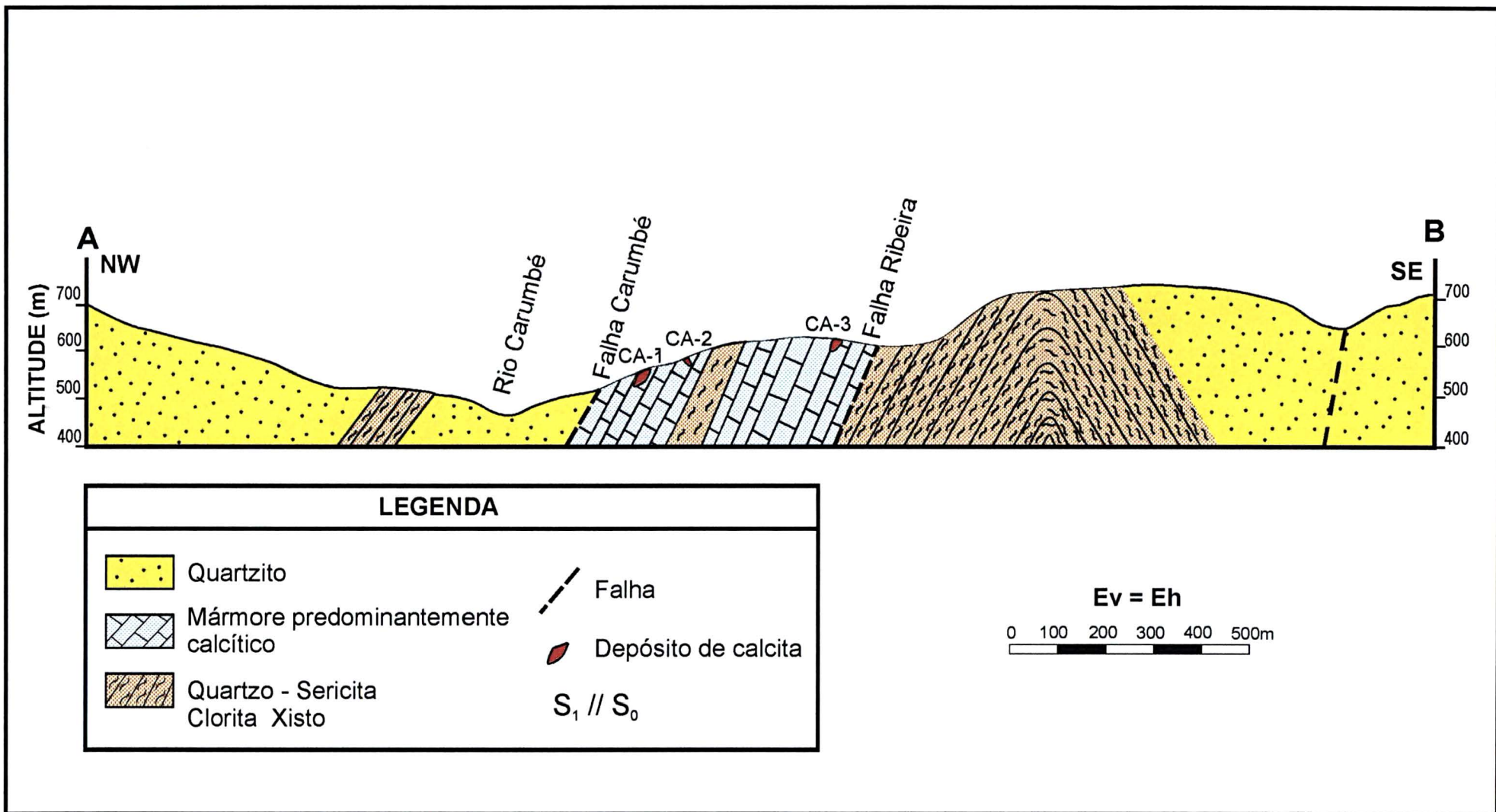
Os quartzitos, via de regra, encontram-se em nível estratigráfico superior aos demais litotipos e distribuem-se de forma significativa nos setores NW e SE da área estudada. No setor NW, os quartzitos contém um nível de rocha metapelítica intercalada. Rocha quartzítica também ocorre na forma de lente, encaixada em sequência de quartzo-sericita-clorita xisto, apresentando-se mais impuros, com proporções de até 15% de sericita.

A orientação predominante das estruturas na área segue a direção NE-SW, de acordo com o padrão regional, com mergulhos dos acamamentos e foliação  $S_1$  ora para NW (predominante), ora para SE. Normalmente, os planos de foliação  $S_1$ , definida por filossilicatos, são concordantes ou com discordância de baixo ângulo com relação aos planos de acamamento das rochas metassedimentares.



**FIG. 7 - MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA MINERALIZADA EM CALCITA**





**FIG. 8 - SEÇÃO GEOLÓGICA A-B DA ÁREA ESTUDADA**

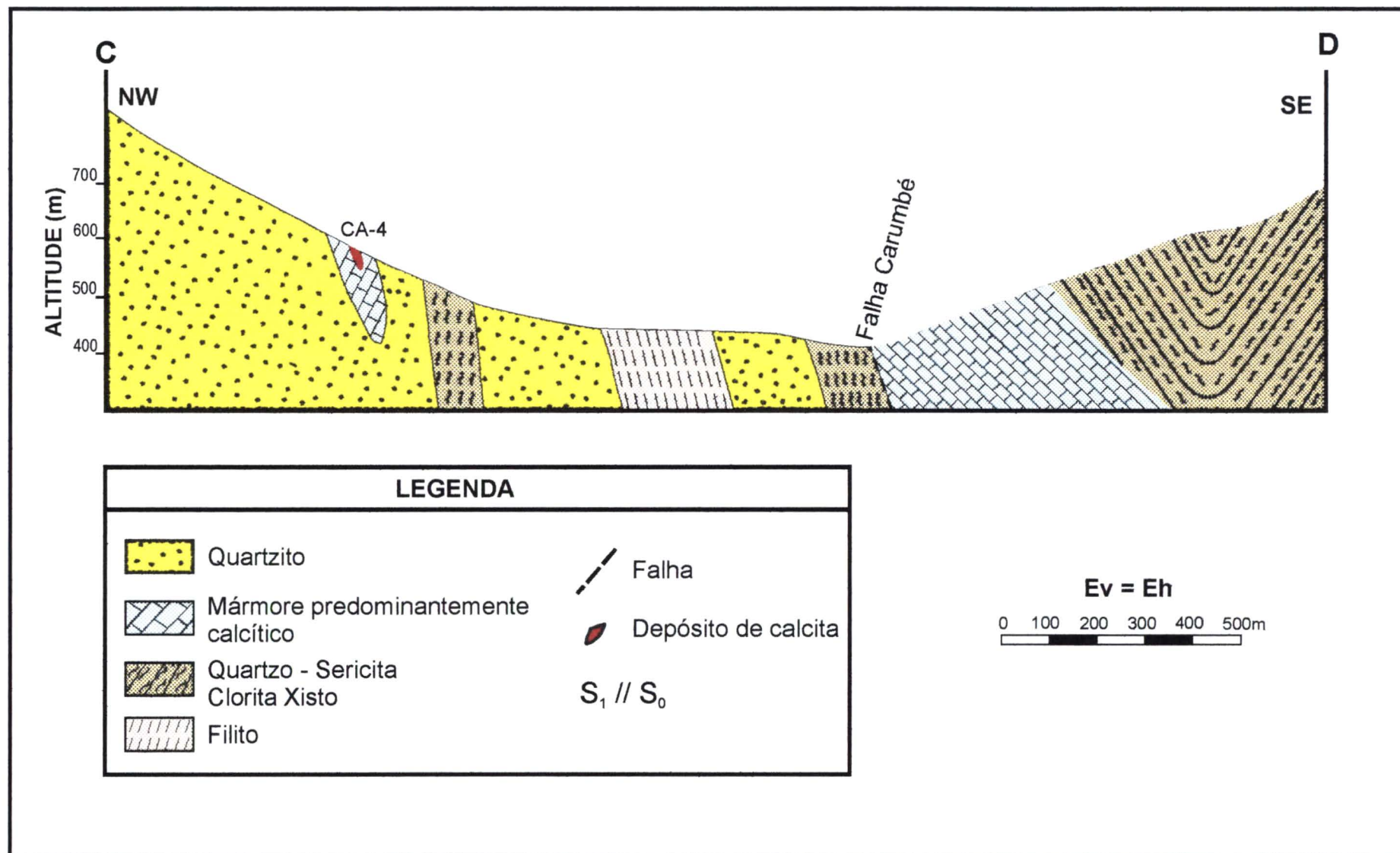


FIG. 9 - SEÇÃO GEOLÓGICA C-D DA ÁREA ESTUDADA



Ocorrem na área estruturas sinclinais e anticlinais. A área Arroio do Forte é dominada por um sinclinal fechado, com eixo orientado na direção aproximada N70°E, contendo rochas metapelíticas no seu núcleo. Em ambos os flancos, os mergulhos do acamamento dos mármore, tanto para NW como para SE, são predominantemente altos, acima de 60°. Na porção sudeste ocorre uma estrutura anticlinal, com eixo aproximado de N60°E, contendo rochas metapelíticas no seu núcleo.

Os contatos litológicos entre a sequência metacarbonática que hospeda os depósitos calcíticos CA-1, CA-2 e CA-3 e as unidades psamo-pelíticas são tectônicos, dando-se através das Falha do Carumbé e Falha Ribeira, ambas com direção NE-SW na área.

Na área ocorrem várias zonas de falha, nas quais podem ser observadas feições de brechamento e cataclase, principalmente nos quartzitos e mármore calcíticos. Muitas vezes há preenchimento de brechas por mineralizações de calcita, favorecida pela alta porosidade destas rochas. As falhas mineralizadas integram o sistema de estruturas subsidiárias do Lineamento Ribeira, que atravessa a área na porção sudeste. Estas falhas sintéticas têm uma orientação preferencial também NE. Uma das principais falhas que corta a área é a Falha do Carumbé, com direção aproximada N50°E, a qual favoreceu o desenvolvimento do vale do rio homônimo. Outra falha reconhecida é a Falha do Arroio do Forte, evidenciada por afloramentos de brechas constituídas por fragmentos angulosos centimétricos de mármore, cimentados por uma matriz muito fina de natureza calcítica (Foto 3). Nesta zona também é significativo o efeito da silicificação, com a rocha apresentando preenchimentos lenticulares de quartzo, que predominantemente acompanham o acamamento. A atitude do plano de falha é N40°W/subvertical.

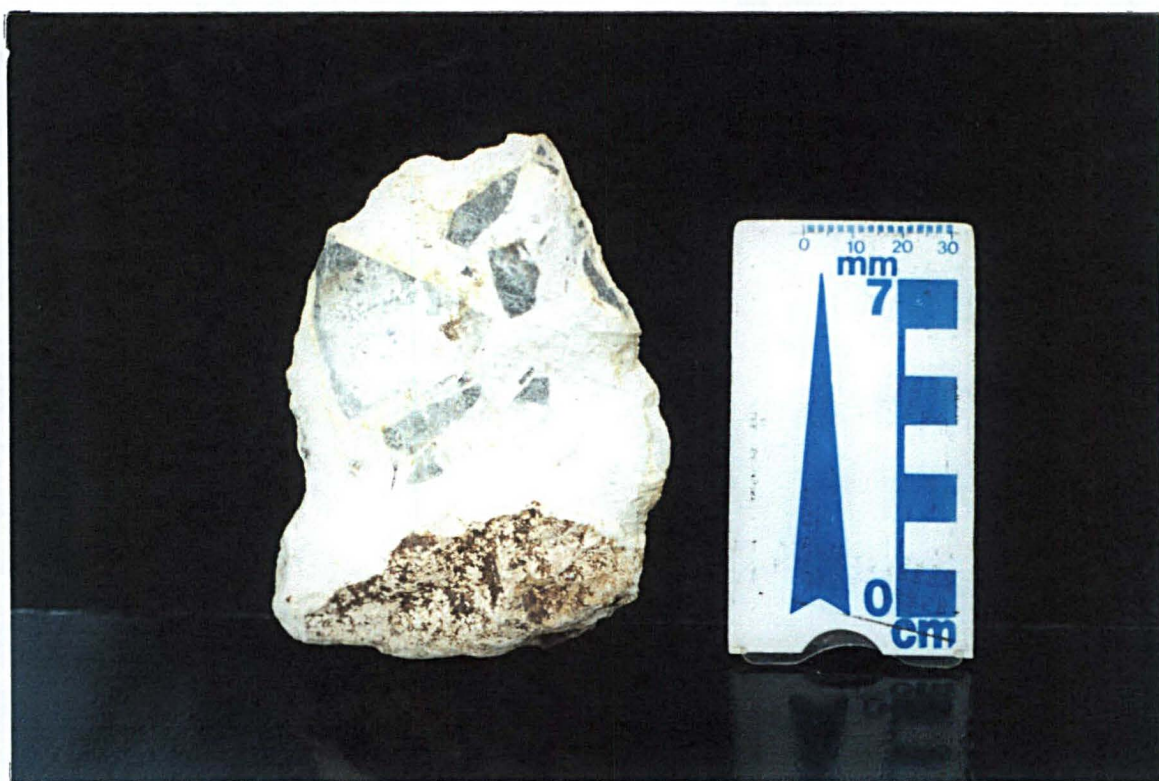


FOTO 3- Brecha carbonática constituída por fragmentos angulosos de mármore calcítico cimentados por matriz calcítica muito fina - Falha Arroio do Forte, afloramento 94.

## 5. CARACTERÍSTICAS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA E ROCHAS DO COMPLEXO HOSPEDEIRO DA SERRA DO CARUMBÉ

### 5.1. CONDICIONAMENTO GEOLÓGICO DOS DEPÓSITOS DE CALCITA

Os depósitos de calcita estudados da Serra do Carumbé, encontram-se controlados litologicamente pelos mármorees que os encaixam. Nas demais unidades litológicas da área estudada não foram encontradas mineralizações de calcita.

As mineralizações de calcita ocorrem alojadas em planos de fraqueza da rocha carbonática, relacionados com fraturas e planos de acamamento, ao longo dos quais se abriram fissuras e cavidades, que foram posteriormente preenchidas pelos fluidos carbonáticos que originaram os corpos calcíticos.

Foram estudados quatro depósitos de calcita denominados CA-1, CA-2, CA-3 e CA-4. A Figura 10 apresenta o mapa geológico da área abrangida pelos depósitos calcíticos CA-1, CA-2, CA-3, no qual está representada também a base topográfica. No mapa apresentado foram plotados os furos de sonda executados para a pesquisa do depósito calcítico CA-1.

A seguir, são destacados aspectos geológicos peculiares de cada um dos depósitos de calcita estudados na Serra do Carumbé:

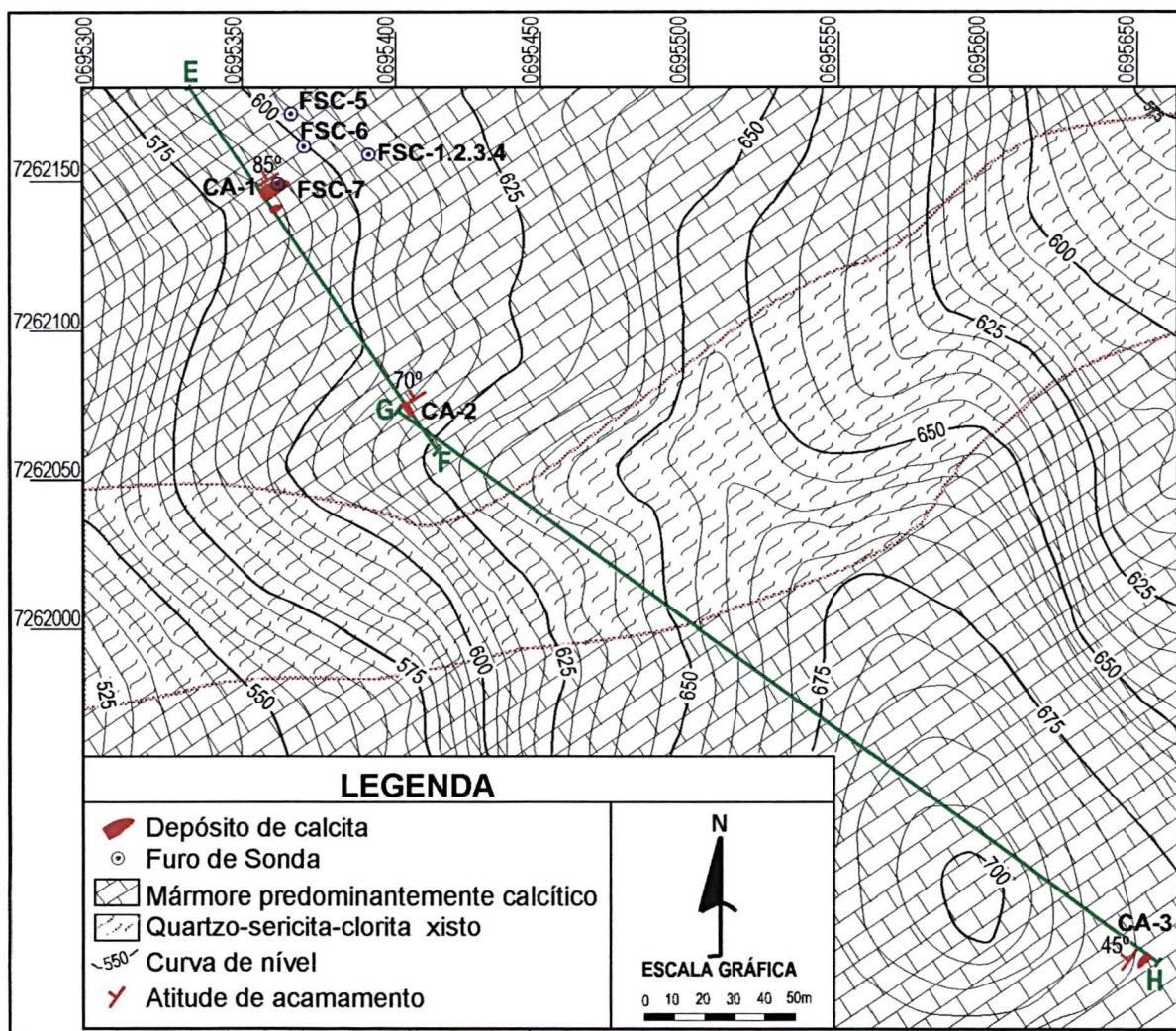
**Depósito CA-1:** Este depósito encontra-se encaixado na forma de um veio-lenticular, com a maior dimensão acompanhando o acamamento  $S_0$  dos mármorees calcíticos, que apresentam no local orientação  $N50^\circ E$  e mergulhos de  $85^\circ NW$ . O corpo é reconhecido em uma extensão de 12,00 m de comprimento, largura máxima de 4,10 m e 3,60 m em profundidade. Paralelamente, a uma distância de 4,00 metros, ocorre outro corpo de calcita, de forma lenticular, cuja área de afloramento apresenta largura máxima de 2,00 m e 5,50 m em profundidade.

O contato entre o corpo de calcita e rocha encaixante são predominantemente bruscos, sem efeitos de alteração hidrotermal, mas localmente a rocha encaixante apresenta estrutura brechada. Estas brechas são constituídas por fragmentos angulosos a subangulosos de mármore. Os fragmentos apresentam dimensões que variam de milímetros a centímetros (Foto 4), cimentados por matéria calcítica, com granulação fina a média. Estas brechas foram interpretadas como originadas pela ação de fluidos preenchendo porções mais permeáveis e fraturadas da rocha encaixante, incorporando e cimentando fragmentos desta.



FOTO 4 – Brecha cárstica da parede do depósito CA-1.





**FIG. 10 - MAPA TOPOGRÁFICO-GEOLÓGICO COM LOCAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE CALCITA CA-1, CA-2 E CA-3**

**Depósito CA-2:** Este depósito situa-se a uma distância de 85,00 m a sudeste do depósito CA-1 (Figura 10). Suas dimensões apresentam comprimento de 4,80 m, largura de 2,20 m e espessura de 1,30 m. Ocorre na forma de um bolsão ocupando uma cavidade pré-existente da rocha hospedeira. O mármore encaixante apresenta no local atitude do acamamento  $S_0$  N60°E/70°NW. A maior dimensão do corpo dispõe-se na direção S30E, com mergulho subvertical. O contato da massa calcítica com o mármore calcítico encaixante é brusco, não se observando nesta sinais de alteração hidrotermal.

**Depósito CA-3:** A mineralização calcítica ocorre preenchendo fraturas e se estende irregularmente por uma frente de 11,00 metros de comprimento, na qual ocorrem veios calcíticos concordantes com o acamamento  $S_0$  do mármore calcítico encaixante e outros de menor porte (dimensões centimétricas), discordantes em relação à estrutura  $S_0$ . O veio principal, concordante com o acamamento da rocha encaixante, possui uma frente exposta com dimensões 1,50 m x 4,30 m, desconhecendo-se a sua extensão. A orientação do acamamento  $S_0$  dos mármore calcíticos encaixantes deste depósito é N50°E/45°NW.

Os contatos entre os veios e a rocha encaixante são bruscos na maior parte, mas em algumas zonas de contato entre veios de calcita e a rocha encaixante observa-se estreitas auréolas de alteração hidrotermal, com dimensão de até 3 cm de largura, apresentando uma coloração rósea a creme e uma textura mais grossa em relação ao mármore original (Foto 5).

Os perfis apresentados nas Figuras 11 e 12 mostram o posicionamento dos depósitos calcíticos CA-1, CA-2 e CA-3, com relação aos mármore calcíticos hospedeiros.

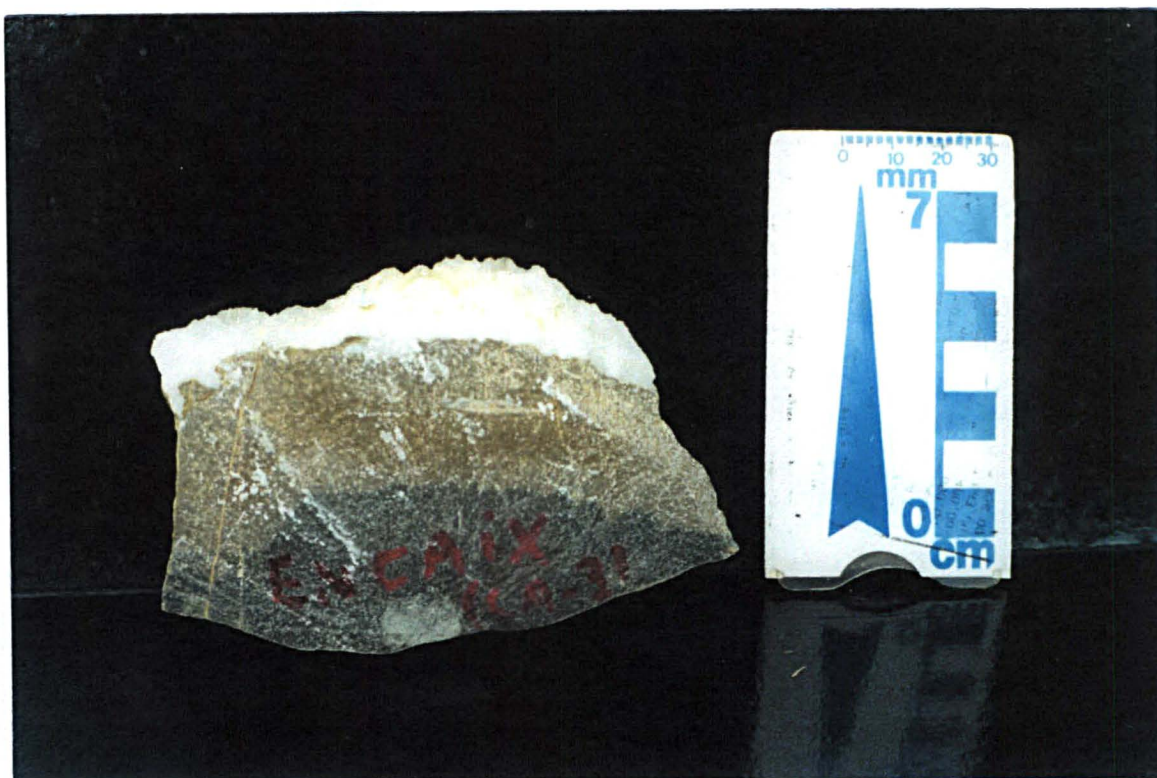


FOTO 5- Auréola de alteração hidrotermal no contato do corpo calcítico CA-3 com o mármore encaixante.

**Depósito CA-4:** Este depósito ocorre na forma de veio encaixado concordantemente em relação ao acamamento  $S_0$  do mármore que o hospeda (Foto 6), estando posicionado no flanco sudeste de uma dobra anticlinal. A rocha encaixante apresenta no local, acamamento  $S_0$  com atitude  $N50E/75^\circ SE$ . O veio ocorre preenchendo um plano de falha, paralela ao plano de acamamento do mármore encaixante do veio calcítico.

O depósito de calcita é reconhecido numa extensão de 25 m, possuindo uma espessura que varia de 1,50 a 2,50 m.

No passado, já houve atividades de lavra de calcita neste depósito.

As rochas próximas do contato com este corpo calcítico exibem feições de alteração hidrotermal, com níveis dolomitizados e sericitizados e presença de estruturas sigmóides (Foto 7), indicando um regime dúctil-rúptil de esforços.



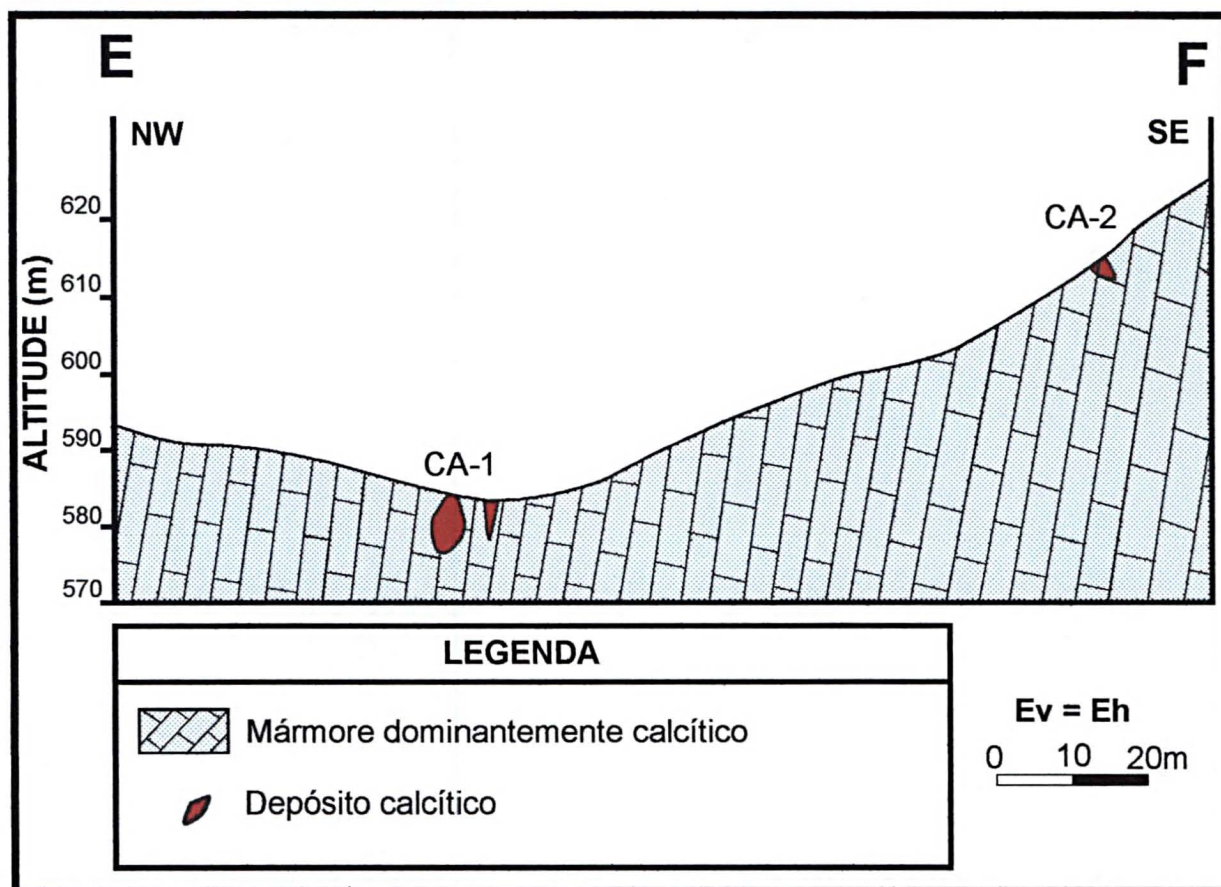


FOTO 6 – Veio calcítico do depósito CA-4.

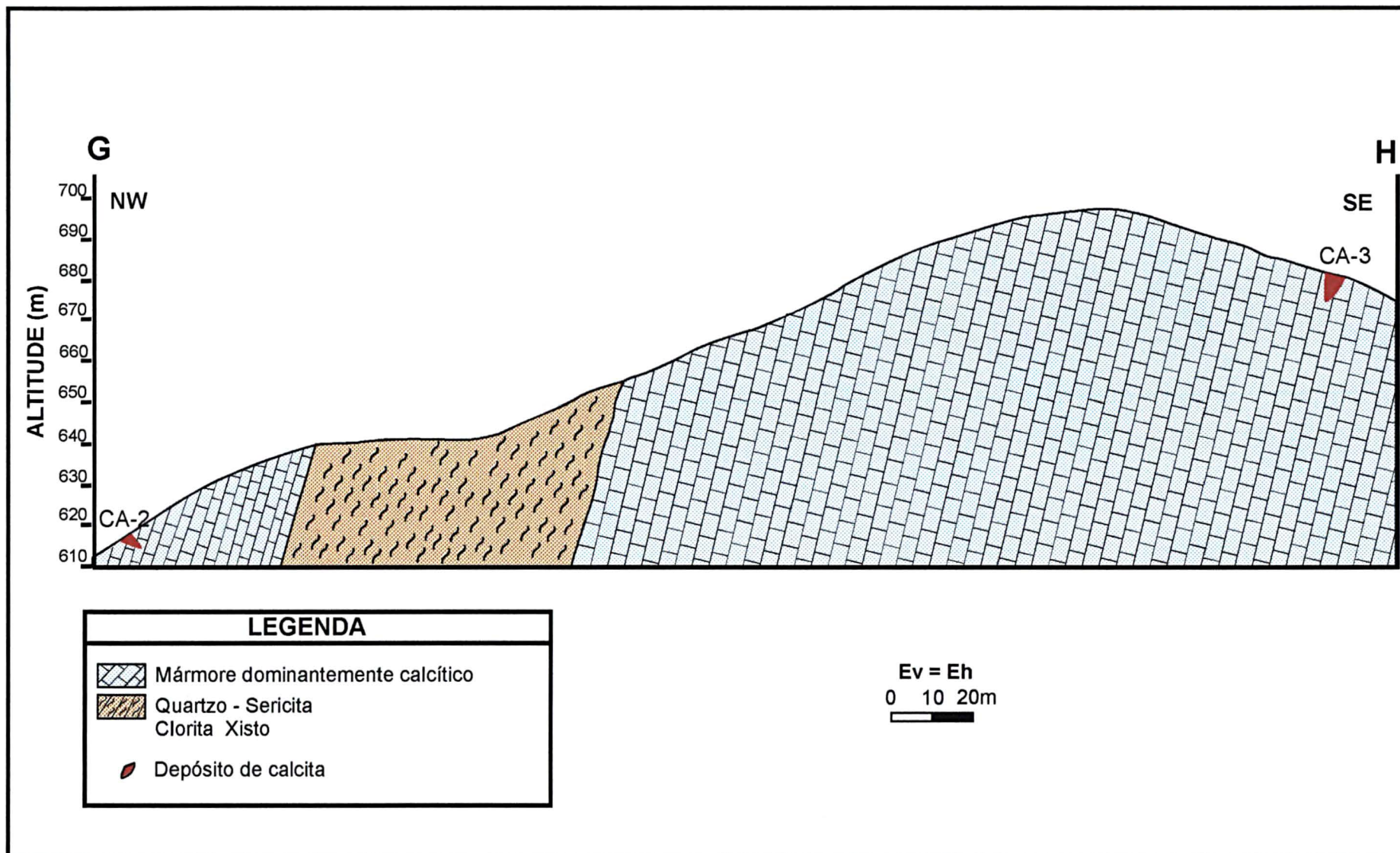


FOTO 7 – Área de contato do corpo calcítico CA-4 (esquerda) com o mármore calcítico encaixante, o qual apresenta alteração hidrotermal e estruturas sigmóides.





**FIG. 11 - PERFIL TOPOGRÁFICO-GEOLÓGICO E-F COM LOCAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE CALCITA CA-1 E CA-2 (Ver mapa Fig. 10)**



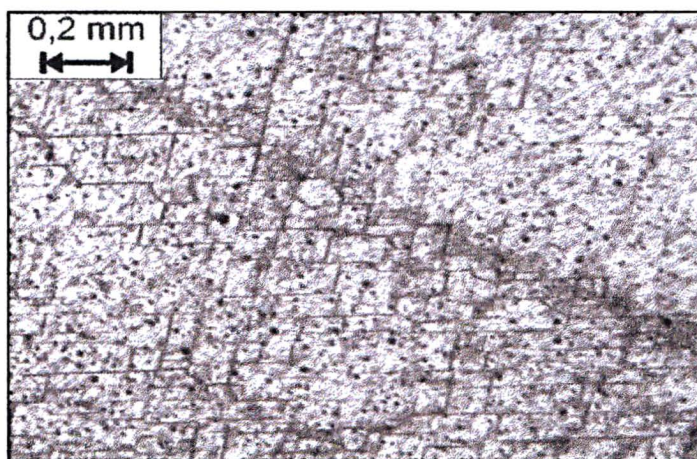
**FIG. 12 - PERFIL TOPOGRÁFICO-GEOLÓGICO G-H COM LOCAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE CALCITA CA-2 E CA-3 (Ver mapa Fig. 10)**



## 5.2. CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS E ESTRUTURAIS DAS MINERALIZAÇÕES DE CALCITA

No estudo dos quatro depósitos calcíticos, os principais tipos de calcita reconhecidos, em função de suas principais características, tais como hábito, textura, estrutura e cor, são os descritos a seguir:

**Calcita romboédrica:** a forma romboedral é o hábito mais comum observado nos tipos de calcita estudados. Sua granulação é predominantemente grossa, com cristais euédricos de até 8 cm em tamanho (Foto 8). A cor é predominantemente branca, mas às vezes aparece como bege. O brilho é vítreo e a diafaneidade translúcida.

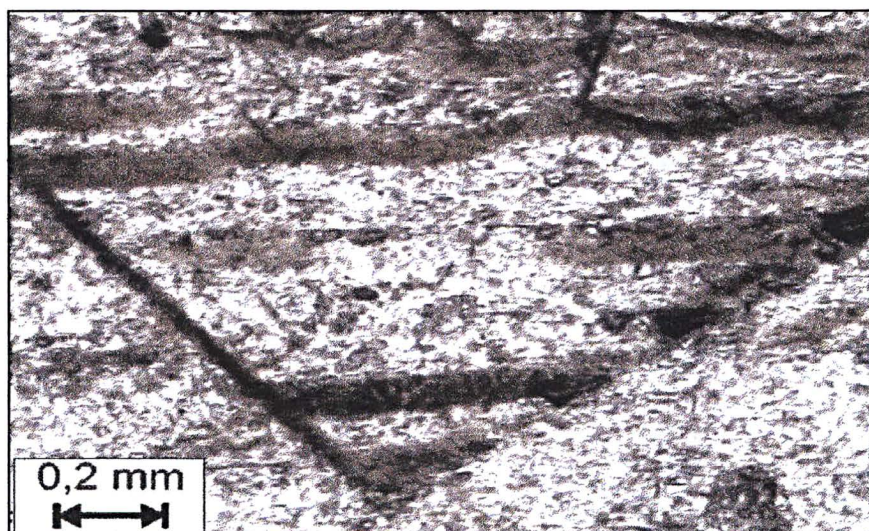


FOTOMICROGRAFIA 1: Calcita romboédrica com clivagem perfeita - Depósito CA-1.

Os cristais bem formados e bem desenvolvidos de calcita romboédrica sugerem que sua formação ocorreu nos estágios iniciais da mineralização, quando houve a precipitação de soluções hidrotermais em espaços abertos.

**Calcita fibrosa:** apresenta granulação variável, de fina a média, e mais raramente grossa. Os cristais se destacam por uma relação comprimento/largura maior do que 6/1. O comprimento dos cristais chega a atingir até 7 cm (Foto 9). Ocorrem nas cores branca e bege e apresentam brilho vítreo. É comum a calcita fibrosa ocorrer como capas sobre outros tipos de calcita e na rocha encaixante. Sob o microscópio, nota-se que as faces deste tipo de calcita são estriadas segundo o eixo cristalográfico c, fato que pode representar cristais geminados.

A calcita fibrosa, pela disposição textural e estrutural, formou-se posteriormente à calcita romboédrica, com a cristalização ocorrendo em ambientes mais confinados e com uma atuação maior da pressão das soluções, favorecendo a formação de cristais alongados e orientados (Fotomicrografia 2).



FOTOMICROGRAFIA 2: Calcita fibrosa – Depósito CA-1.

**Calcita bandada:** esta é predominantemente microcristalina, mas também ocorre com granulação fina a média. O brilho é terroso. Apresenta estrutura bandada, exibindo alternância regular de bandas milimétricas de calcita bege e de calcita branca (Foto 10). As bandas podem tanto se dispor na forma de ondulações como em formas concêntricas.

**Calcita cárstica:** esta apresenta cor branca, granulometria variável porém predominantemente fina, com relações texturais que indicam formação posterior aos outros tipos de calcita. Processos de dissolução supérgena e reprecipitação seriam responsáveis pela formação da mineralização cárstica. A calcita cárstica ocorre em bandas finas e se concentram preferencialmente nas bordas, próximas dos contatos, podendo capear tanto a rocha encaixante como outros tipos de calcita. Apresentam porosidade elevada e é comum a existência de cavidades, às vezes, se dispõem em concentrações do tipo travertino. Estruturas típicas destas mineralizações cársticas podem ser observadas na Foto 11.

As calcita romboédrica e fibrosa são as predominantes nos depósitos CA-1 e CA-3; a calcita bandada, em geral de cor bege, predomina nos depósitos CA-2 e CA-4.





FOTO 8 – Cristal de calcita romboédrica – Depósito CA-1.



FOTO 9 – Calcita tipo fibrosa do depósito CA-1.





FOTO 10 – Mineralização de calcita com estrutura bandada do depósito CA-2.



FOTO 11 – Estruturas de dissolução cárstica do depósito CA-4.



A calcita cárstica raramente é observada nos depósitos CA-1, CA-2 e CA-3, mas a sua presença é relativamente significativa no depósito CA-4. Isto pode sugerir melhores condições de circulação de águas ácidas na área deste último depósito, principalmente junto aos contatos com o mármore encaixante. A circulação de águas ácidas são as responsáveis pela dissolução da calcita primária e precipitação de calcita secundária, como estabelecido por Spirakis & Heyel (1995) e Rimstidt (1997).

Nos quatro depósitos calcíticos estudados não foi encontrada calcita do tipo óptico Espato da Islândia, que é um tipo de calcita cristalizada, transparente e sem defeitos e que devido à sua propriedade de dupla refração, é a mais valiosa comercialmente, com utilização em instrumentos ópticos.

Calcita do tipo escalenoédrica ocorre raramente nos depósitos estudados, sendo encontrados alguns cristais do tipo “dente de cão” no depósito CA-1.

### 5.3. CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS DAS ROCHAS DO COMPLEXO HOSPEDEIRO DOS DEPÓSITOS DE CALCITA

Na área estudada, onde se situam os depósitos de calcita, ocorrem rochas de fácies carbonática, representada principalmente por mármore calcíticos, rochas pelíticas, representadas por xistos e filitos, rochas psamíticas representadas por quartzitos, rochas metabásicas (anfíbolitos), além de rocha básicas intrusivas (diques de doleritos), com descrições, a seguir, de cada um destes tipos:

#### 5.3.1. Mármore calcíticos

Os mármore calcíticos encaixantes dos depósitos de calcita da Serra do Carumbé, apresentam-se predominantemente de cor cinza, com tonalidades variáveis de claro a escuro. Em geral são microcristalinos, localmente apresentam-se com granulação mais grossa, atingindo até 1 mm. Estas rochas apresentam-se bandadas como reflexo da estratificação e laminação originais. As bandas variam de espessura desde milimétricas até decimétricas. Quanto ao tamanho dos grãos constituintes, estes mármore classificam-se desde calcilitos (dominantes) a calcarenitos. Comumente exibem preenchimentos de calcita epigenética em microfraturas (Foto 12). São constituídos essencialmente por calcita (85 % a 90 %) e dolomita (quantidades variáveis até 6 %), tendo como minerais acessórios mais comuns quartzo e muscovita. Ocorrem ainda como acessórios clorita, tremolita e matéria carbonosa finamente distribuída na matriz calcítica. Em

algumas zonas foram observados cristais muito finos de pirita, disseminados no mármore calcítico, porém estas zonas são bastante escassas na Serra do Carumbé. Os mármore, localmente, apresentam faixas de espessuras decimétricas, que exibem textura sacaróide, granulação mais grossa e cor branca.



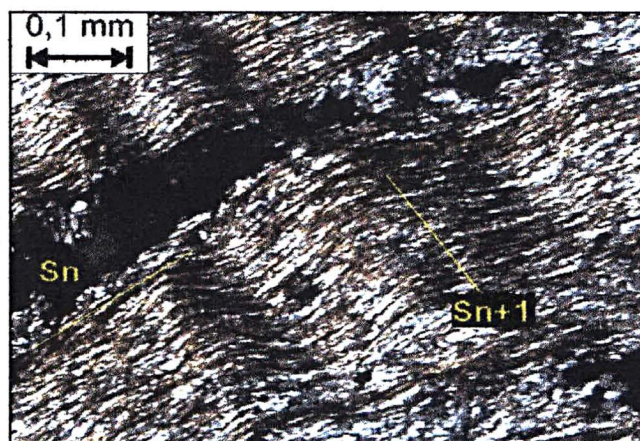
FOTO 12 – Mármore com calcita epigenética preenchendo microfraturas – Furo FSC-1.



### 5.3.2. Rochas meta-psamo-pelíticas

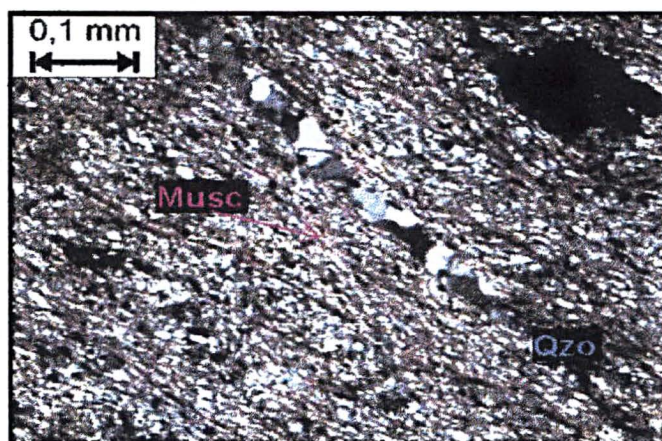
**Quartzitos:** São geralmente de cor branca com tonalidades avermelhadas e esverdeadas, devido à presença respectivamente de óxidos de ferro e de anfibólios. Apresentam-se geralmente com estrutura maciça. Quando localizados em zonas de falhas, apresentam estrutura cataclástica. A granulação destas rochas varia de fina a média (até cerca de 2,0 mm). São constituídos predominantemente por quartzo (acima de 80%). Dos minerais acessórios, predomina a muscovita, geralmente muito fina, podendo ainda ocorrer tremolita, clorita e óxidos de ferro.

**Quartzo-clorita-sericita xistos:** apresentam cor cinza-clara a verde-clara, estrutura xistosa, textura lepidoblástica, marcada pela sericita e clorita. Nestas rochas, a clorita é proveniente da biotita, que ocorre em menor quantidade. A granulação varia de fina a média. Ocorrem raros relictos de granada, com sombras de pressão.



FOTOMICROGRAFIA 3: Quartzo-sericita-clorita xisto, exibindo xistosidade  $S_{n+1}$  formada por sericita e clorita.

**Filitos:** apresentam-se com cor cinza, granulação fina a muito fina e foliação ardosiária. Exibem planos com brilho sedoso. São constituídos essencialmente por sericita (cerca de 60% a 70%), além de quartzo, clorita e muscovita em menores proporções.



FOTOMICROGRAFIA 4: Filito com sericita, muscovita e vênula de quartzo.

### 5.3.3. Outras litologias

**Anfibolitos:** Ocorrem como corpos alongados, concordantes com a estruturação regional, intercalados nos metassedimentos. Apresentam granulação fina a média e cor verde-escuro. São constituídos predominantemente por hornblenda (cerca de 50%) e cristais ripiformes de plagioclásios (cerca de 40%), constituídos pelo tipo oligoclásio. Como acessórios ocorrem quartzo, biotita e magnetita. São rochas maciças, mas em partes apresentam uma foliação incipiente. Sob o microscópio, verifica-se que exibem textura granoblástica e grãos equidimensionais. Provavelmente são orto-anfibolitos, porém os estudos petrográficos não foram suficientes para um esclarecimento sobre este assunto, posto que não se observaram texturas reliquiares do tipo ofítica.



FOTOMICROGRAFIA 5: Anfibolito- Am 91, de textura granoblástica, constituído essencialmente por hornblenda e plagioclásios.

**Doleritos:** Estas rochas ocorrem na área estudada como diques, com disposição estrutural NW/subverticais e espessuras de 1 a 2 metros. O maior destes corpos na área estudada ocorre como um sill, com um comprimento reconhecido de 300 metros por cerca de 40 metros de largura. Os doleritos na área apresentam textura fanerítica fina a média, de cor cinza com tonalidades esverdeadas, constituídos por plagioclásios (cerca de 50%) e piroxênios (cerca de 5%). Contêm magnetita como acessório e, às vezes, sulfetos disseminados, como pirita, calcopirita. Apresentam comumente estrutura maciça e sob o microscópio, observa-se que os grãos são aproximadamente equidimensionais. Estes corpos pertencem ao enxame de diques de doleritos, de idade cretácica, que cortam as seqüências meta-vulcano-sedimentares do pré-cambriano paranaense.

## 6. CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE CALCITA E MÁRMORES CALCÍTIOS ENCAIXANTES NA SERRA DO CARUMBÉ

### 6.1. CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DAS MINERALIZAÇÕES DE CALCITA

Para a caracterização geoquímica de calcita, foram feitas determinações em óxidos e elementos traços. Os dados de composição expressos em porcentagem em peso de óxidos e determinações de perda ao fogo (P.F.) estão apresentados na Tabela 2. Na Tabela 3 encontram-se os resultados da análise química multielementar das mesmas amostras calcíticas. Nos diagramas das Figuras 20 e 21 do item 6.3 estão plotados os valores de CaO x Sr e CaO x B das amostras de calcita, bem como os valores das amostras de mármore situados no contato com os depósitos de calcita.

**TABELA 2**

**DADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS (ÓXIDOS E PERDA AO FOGO) DE CALCITA DOS DEPÓSITOS ESTUDADOS DA SERRA DO CARUMBÉ**

Depósito	Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.F (%)
CA-1	CRB-1	<0,01	0,01	0,06	<0,01	0,01	0,24	55,9	0,18	0,01	<0,01	43,37
	CRB-2	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	<0,10	56,2	<0,10	<0,01	<0,01	43,31
	CRB-4	<0,01	<0,01	0,09	<0,01	<0,01	0,20	55,5	<0,10	<0,01	0,015	43,28
CA-2	CRB-7	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,10	56,0	<0,10	<0,01	<0,01	43,33
CA-3	CRB-8B	0,08	<0,01	0,05	<0,01	<0,01	0,27	55,60	<0,10	<0,01	<0,01	43,42
CA-4	CRB-10	0,16	<0,01	0,13	0,02	<0,01	0,42	55,10	0,12	<0,01	0,019	43,56
	CRB-12	0,12	<0,01	0,19	0,11	0,10	0,27	55,30	<0,10	<0,01	<0,01	43,38

TABELA 3

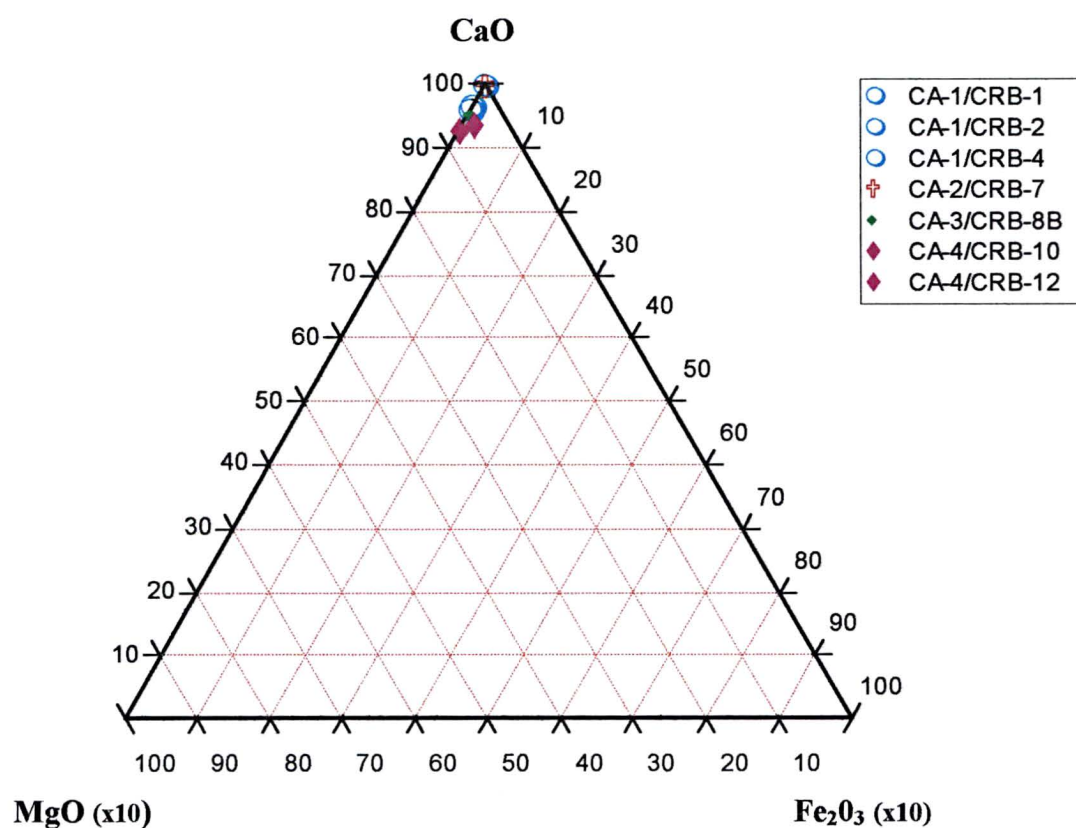
**DADOS DE ANÁLISE QUÍMICA MULTIELEMENTAR DE CALCITA DOS DEPÓSITOS ESTUDADOS DA SERRA DO CARUMBÉ**

Elemento Químico	Depósito CA-1			Depósito CA-2	Depósito CA-3	Depósito CA-4	
	CRB-1	CRB-2	CRB-4	CRB-7	CRB-8B	CRB-10	CRB-12
Ag (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Al (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03	< 0,01
B (ppm)	99	48	66	72	111	133	150
Ba (ppm)	4,9	12	< 3,0	9,9	3,1	22	11
Be (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Bi (ppm)	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Ca (%)	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
Cd (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Co (ppm)	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Cr (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Cu (ppm)	5,5	6,2	5,6	6,2	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Fe (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
K (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Li (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Mg (%)	0,10	0,08	0,10	0,05	0,22	0,21	0,13
Mn (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mo (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Na (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01
Ni (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
P (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Pb (ppm)	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Sb (ppm)	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0			
Sc (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Sn (ppm)	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Sr (ppm)	28	23	24	40	18	33	17
Ti (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
V (ppm)	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
W (ppm)	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Y (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Zn (ppm)	3,5	3,7	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Zr (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0

Quanto ao conteúdo de CaO, os resultados obtidos demonstram que não ocorrem diferenças significativas nos diversos tipos de calcita analisadas. No diagrama CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da Figura 13, para calcita dos depósitos, nota-se que os valores de todas as amostras se situam no vértice do CaO. Os valores em CaO de calcita nos vários depósitos variam entre 55,30 e 56,20 %,



com teor médio de 55,66 % e com um desvio padrão de 0,39. Cálculos estequiométricos resultam em teores de  $\text{CaCO}_3$  acima de 98,75 %.



**FIG. 13- DIAGRAMA TERNÁRIO CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA CALCITA DOS DEPÓSITOS**

Quanto aos demais óxidos, a calcita dos depósitos estudados apresentam os seguintes valores máximos:

- 0,42% para MgO;
- 0,16 % para SiO<sub>2</sub>;
- 0,11% para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;
- 0,19% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A maioria dos outros óxidos situam-se abaixo dos limites de detecção do método empregado (Fluorescência de raios-x), que é de 0,1 % para Na<sub>2</sub>O e 0,01 % para TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O e MnO. Os valores de perda ao fogo (CO<sub>2</sub>) são altos e de pouca variabilidade (43,28 a 43,56 %).



Portanto, em função da composição química que apresentam, os diferentes tipos de calcita estudadas podem ser classificadas como de alta pureza, são cálcicas e com baixas proporções de magnésio, sílica, ferro e alumínio.

Embora com valores relativamente baixos, as diferenças químicas mais significativas entre calcita, são verificadas nos conteúdos de MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se que as amostras de calcita coletadas próximas às bordas dos veios são mais magnesianas, como as amostras CRB-1, CRB-8B, CRB-10 e CRB-11. Isto se deve à contaminação dos fluidos mineralizantes por magnésio das rochas encaixantes.

Comparando-se com os demais depósitos estudados, a calcita do depósito CA-4 apresenta valores mais altos em MgO, porém atingem apenas 0,42 %. Este valor ainda é muito baixo para classificá-la como calcita magnesiânica, quando necessita conter alguns moles % de MgCO<sub>3</sub>, até cerca de 4% (Tucker & Wright, 1990) para ser considerada magnesiânica. Portanto, a calcita do depósito CA-4 classifica-se como calcita cálcica, com baixo magnésio, sílica, ferro e alumínio, igualmente como a calcita dos outros depósitos estudados da Serra do Carumbé.

A calcita do depósito CA-4, além de um maior conteúdo em MgO, em relação à calcita dos outros depósitos, apresentam também valores mais elevados nos óxidos SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quanto à composição em elementos traços, observa-se que ocorre uma maior similaridade química da calcita dos depósitos CA-1, CA-2 e CA-3. A calcita do depósito CA-4 apresenta concentrações maiores em B e Ba. As concentrações maiores nestes óxidos e elementos podem indicar que as soluções que geraram o depósito CA-4 interagiram mais, na sua circulação, com outras unidades rochosas não carbonáticas, como pelitos, incorporando elementos destas rochas.

O conteúdo de elementos traços da calcita dos depósitos estudados, podem representar a composição dos fluidos primários, isto é, antes da cristalização. Estes elementos podem ocorrer como íons de raios e cargas similares que substituem o cálcio na estrutura cristalina da calcita. A incorporação de um elemento traço bivalente (Me<sup>2+</sup>) na calcita pode ser expressa pela reação  $\text{CaCO}_3 + \text{Me}^{2+}_{(\text{aq})} = \text{MeCO}_3 + \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  (McIntire, 1963 apud Veizer, 1983). Além disto, estes elementos podem ainda ocorrer intersticialmente entre planos da estrutura cristalina da calcita, estarem adsorvidos ou ocupando defeitos do retículo cristalino deste mineral (Tucker & Wright, 1990). Estas substituições freqüentemente incluem o magnésio. Também é freqüente em calcita a substituição de uma certa quantidade de Ca<sup>2+</sup> por íons Fe<sup>2+</sup> e por pequenas quantidades de Sr, embora o Sr seja mais abundante na aragonita. Os elementos Ba, Co e Zn também podem substituir o Ca na calcita (Deer et al., 2000).

## 6.2. CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DOS MÁRMORES CALCÍTICOS

O estudo das características químicas das rochas metacarbonáticas foi efetuado em diferentes suites de amostras agrupadas por áreas de procedência: Área Morro do Chapéu, Área Arroio do Forte, encaixantes situadas nas bordas dos depósitos calcíticos e testemunhos de sondagem. Foram também coletadas amostras em áreas sob a influência de falhas.

A determinação da composição em óxidos e resíduo insolúvel (RI) da rocha metacarbonática visou a caracterização do grau de pureza e variabilidade. Através dos resultados de CaO e MgO foram calculadas as razões magnesianas (MgO/CaO), estabelecendo as oscilações destes valores ao longo da área estudada. Estes valores indicam se a rocha apresenta caráter calcítico ou magnesiano. Quanto mais baixos forem os valores destas razões, mais calcítica será a rocha. A determinação de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como o RI, visou conhecer o conteúdo em impurezas que a rocha carbonática apresenta. Estas impurezas podem ser detríticas (arenosas e argilosas) e químicas (principalmente óxidos de ferro), podendo indicar diferenças de ambiente de deposição da rocha carbonática original, se há níveis estratigráficos diferenciados e se a rocha sofreu efeitos de alteração química controlados por estruturas epigenéticas como falhas e diáclases.

Desta maneira foi possível comparar a composição química dos mármores calcíticos em diferentes condições:

1. Mármores calcíticos de área com depósito de calcita (Morro do Chapéu)
2. Mármore calcítico de área desprovida de depósitos de calcita (Arroio do Forte)
3. Mármore calcítico em profundidade (testemunhos de sondagem)
4. Mármore calcítico de áreas de influência de falhas

### 6.2.1. Áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das análises químicas em CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RI (resíduo insolúvel) e relação magnesiana (MgO/CaO) em rochas carbonáticas encaixantes dos depósitos de calcita da Serra do Carumbé, da área Morro do Chapéu. Nesta área estão localizados os depósitos CA-1, CA-2 e CA-3 (Figura 4). Na Tabela 5 encontram-se os dados químicos referentes à área Arroio do Forte, desprovida de depósitos de calcita (Figura 2). Estas amostras encontram-se plotadas nos diagramas de correlação MgO x CaO, MgO x SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x SiO<sub>2</sub> das Figuras 22, 23, 24, 25 e 26, discutidos mais adiante no item 6.3.

TABELA 4

**DADOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R.I E RAZÃO MgO/CaO DOS MÁRMORES CALCÍTIOS DA ÁREA MORRO DO CHAPÉU**

<b>Amostra</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>R.I</b>	<b>MgO/CaO</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	
<b>TAX-2</b>	0,67	2,82	43,9	10	0,064
<b>TAX-3</b>	0,99	4,1	43,2	8,29	0,095
<b>TAX-4</b>	0,62	1,55	48,9	4,64	0,032
<b>TAX-5</b>	0,36	2,04	50,6	2,31	0,040
<b>TAX-7</b>	0,87	5,22	40,0	12,3	0,130
<b>TAX-8</b>	1,02	2,82	41,4	12,7	0,068
<b>TAX-9</b>	0,48	3,34	48,8	2,15	0,068
<b>TAX-10</b>	0,42	0,65	51,3	2,56	0,013
<b>TAX-11</b>	1,05	3,62	43,2	9,04	0,084
<b>TAX-12</b>	0,42	0,69	51,4	2,04	0,013
<b>TAX-13</b>	0,42	2,24	50,2	2,37	0,045
<b>TAX-14</b>	0,62	1,63	51,3	1,45	0,032
<b>TAX-15</b>	0,71	4,81	42,8	7,91	0,112
<b>TAX-16</b>	4,42	4,81	45,3	0,48	0,106
<b>TAX-17</b>	1,53	0,32	45,6	9,8	0,007
<b>TAX-18</b>	1,05	4,02	45,6	3,88	0,088
<b>TAX-19</b>	1,16	3,06	45,6	5,25	0,067
<b>TAX-20</b>	0,64	5,07	43,3	5,44	0,117
<b>TAX-21</b>	0,68	0,78	49,9	3,7	0,016
<b>TAX-22</b>	1,98	1,85	43,0	12,1	0,043
<b>TAX-23</b>	0,22	0,16	54,1	0,26	0,003
<b>TAX-25</b>	1,2	1,1	52,9	1,1	0,020
<b>Teor médio</b>	<b>0,87</b>	<b>2,57</b>	<b>46,92</b>	<b>5,44</b>	<b>0,057</b>
<b>&gt; Valor</b>	<b>4,42</b>	<b>5,22</b>	<b>54,1</b>	<b>12,7</b>	<b>0,13</b>
<b>&lt; Valor</b>	<b>0,22</b>	<b>0,16</b>	<b>40</b>	<b>0,26</b>	<b>0,003</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,87</b>	<b>1,63</b>	<b>4,11</b>	<b>4,10</b>	<b>0,039</b>

TABELA 5

**DADOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO , P.F E RAZÃO MgO/ CaO DOS MÁRMORES CALCÍTIOS DA ÁREA ARROIO DO FORTE**

<b>Amostra</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>P.F</b>	<b>MgO/CaO</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	
<b>2</b>	2,9	0,88	0,46	2,2	51,2	41,87	0,043
<b>3</b>	3,9	0,76	0,39	2,3	50,5	41,80	0,045
<b>4</b>	3,3	1,1	0,76	4,2	48,1	41,99	0,087
<b>6</b>	4,9	0,97	0,75	4,1	47,2	41,18	0,087
<b>7</b>	16,5	3,9	1,4	5,5	37,0	35,25	0,149
<b>9</b>	2,9	1,8	0,59	2,4	50,2	42,32	0,048
<b>10</b>	2,7	1,1	0,38	0,6	53,1	41,94	0,011
<b>11</b>	3,5	1,8	1,4	0,76	51,4	41,28	0,015
<b>13</b>	7,9	2,1	0,86	6,7	41,8	40,11	0,160
<b>14</b>	4,5	0,98	0,49	4,1	47,9	41,42	0,085
<b>15</b>	0,81	0,45	0,31	19,6	32,2	45,82	0,600
<b>16</b>	4	1,8	0,91	7,9	43,2	42,27	0,183
<b>17</b>	3,6	1	0,76	4,3	48,1	41,93	0,089
<b>18</b>	3,1	0,92	0,35	0,71	52,8	41,78	0,013
<b>19</b>	2,2	0,65	0,46	0,7	53,4	42,58	0,013
<b>20</b>	7,3	0,42	0,45	3,0	48,1	40,48	0,062
<b>21</b>	8,6	1,2	1,2	2,4	47,1	39,08	0,051
<b>22</b>	5,9	1,5	0,74	2,6	48,5	40,43	0,054
<b>25</b>	8,7	1,8	1,3	2,8	46	37,49	0,061
<b>27</b>	5,2	1,4	0,69	1,3	50,6	40,60	0,026
<b>28</b>	1,8	0,42	0,17	0,69	54	42,80	0,013
<b>29</b>	3,9	1,2	0,99	4,4	47,8	41,59	0,092
<b>32</b>	5,7	1,3	0,89	1,6	49,8	40,58	0,032
<b>33</b>	6,1	1,3	0,91	3,1	47,6	40,16	0,065
<b>34</b>	3,2	1,1	0,73	2,3	50,6	41,91	0,045
<b>35</b>	2,2	0,53	0,31	1,1	53,3	42,20	0,020
<b>36</b>	6,4	1,2	0,67	5,1	45,3	40,45	0,112
<b>37</b>	2,2	0,37	0,22	0,9	53,5	42,02	0,017
<b>38</b>	3,4	0,77	0,55	0,35	53,7	40,65	0,006
<b>Teor médio</b>	<b>4,73</b>	<b>1,20</b>	<b>0,69</b>	<b>3,37</b>	<b>48,41</b>	<b>41,17</b>	<b>0,07</b>
<b>&gt; Valor</b>	<b>16,5</b>	<b>3,9</b>	<b>1,4</b>	<b>19,6</b>	<b>54</b>	<b>45,82</b>	<b>0,6</b>
<b>&lt; Valor</b>	<b>0,81</b>	<b>0,37</b>	<b>0,17</b>	<b>0,35</b>	<b>32,2</b>	<b>35,25</b>	<b>0,006</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>3,05</b>	<b>0,70</b>	<b>0,34</b>	<b>3,67</b>	<b>4,98</b>	<b>1,81</b>	<b>0,11</b>

Observa-se, que não ocorrem diferenças significativas entre os teores médios obtidos nos mármore da área Morro do Chapéu (onde ocorrem depósitos de calcita) e da área Arroio do Forte (desprovida destes depósitos). Os valores médios das razões magnesianas são bastante próximos (0,057 para a área Morro do Chapéu e 0,07 para a área Arroio do Forte). Este fato é importante para a discussão sobre os processos genéticos (ver Capítulo 7).

Os diagramas ternários  $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3$  das Figuras 14 e 15, referentes às amostras de mármore das áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte, mostram uma concentração dos valores nas proximidades do vértice do  $\text{CaO}$ , indicando que a maioria das amostras apresentam valores altos de  $\text{CaO}$  com relação aos valores de  $\text{MgO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , típico de mármore calcíticos puros. Porém, algumas amostras isoladas apresentam-se mais dolomíticas e ferrosas.

Os teores obtidos indicam uma constância e homogeneidade na composição química dos mármore calcíticos das áreas do Morro do Chapéu e Arroio do Forte. Nas Tabelas 4 e 5, os teores médios obtidos de  $\text{MgO}$  nas áreas são de 2,57 e 3,37% indicando ser perfeitamente possível o aproveitamento destas rochas para fabricação de cimento Portland.

A distribuição dos teores de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  nas áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte pode ser visualizada nas Figuras 16 e 17, que apresentam mapas de isoteores. A elaboração destes mapas baseou-se na análise de amostras compostas e representativas, obtidas em 51 afloramentos. Estes resultados podem servir de base para se estabelecer a delimitação de setores mais favoráveis para a recomendação de uma etapa de detalhe da exploração mineral, com realização de sondagens, obtenção do zoneamento dos teores e delimitação de blocos nos diversos depósitos.

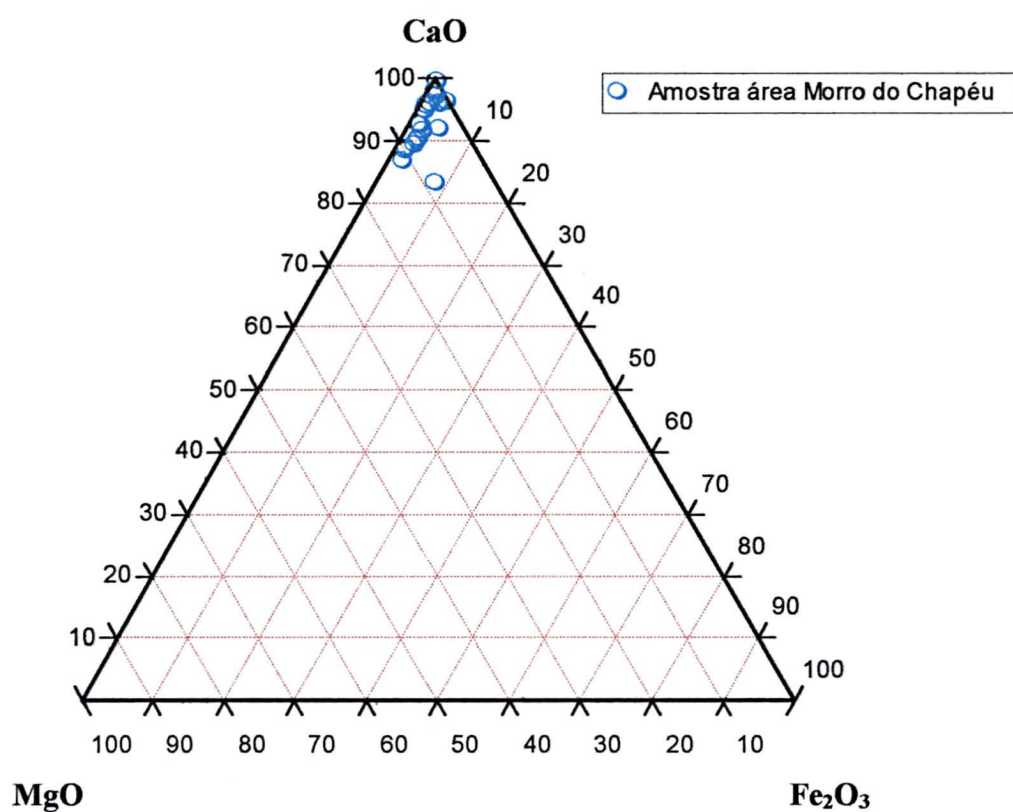
Na elaboração dos mapas de isoteores, os valores das curvas traçadas consideraram os limites exigidos para o aproveitamento de rochas carbonáticas para a fabricação de cimento. Nota-se, em ambas as áreas, que as faixas abrangidas por teores de  $\text{CaO}$  acima de 45% e  $\text{MgO}$  abaixo de 4% são as dominantes e que os valores abaixo de 45% de  $\text{CaO}$  e acima de 4% de  $\text{MgO}$  ocorrem isoladamente dentro destas faixas. As faixas de isoteores são truncadas por uma unidade de rocha metapelítica, que divide a sequência metacarbonática em duas partes; porém, esta unidade metapelítica não exerce influência nos resultados das amostras próximas dos contatos.

#### 6.2.2. Setores sob influência de falhas

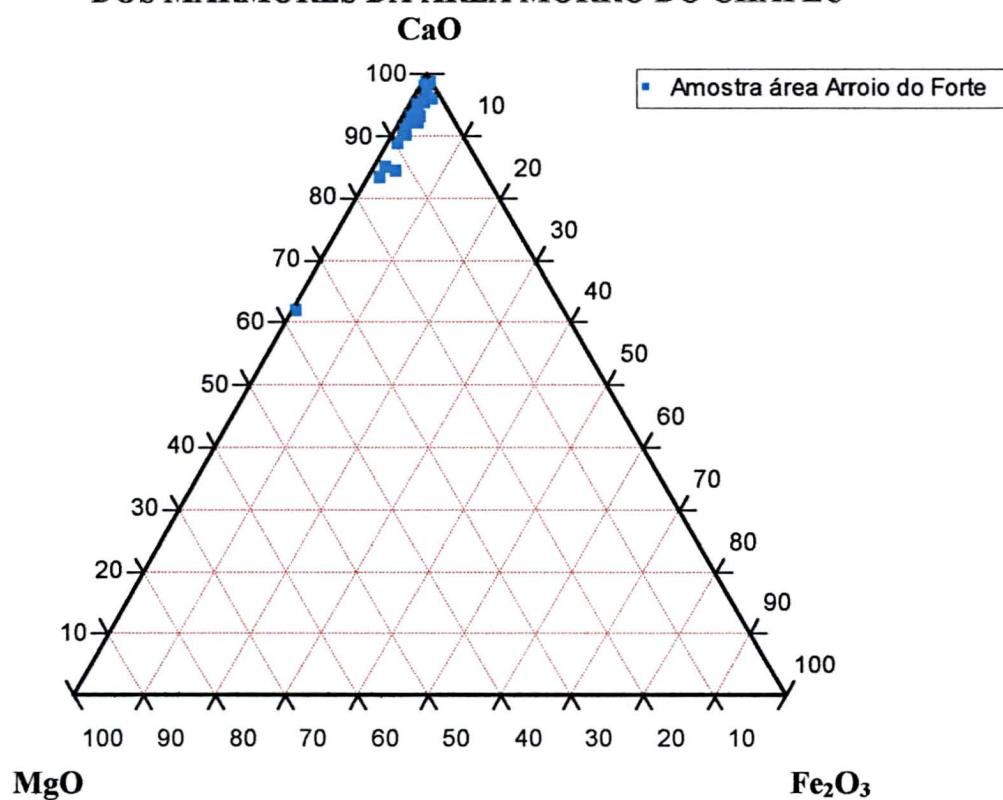
Com a finalidade de se obter informações sobre a composição química das rochas metacarbonáticas em áreas desprovidas de depósitos calcíticos, mas que se situam em zonas de



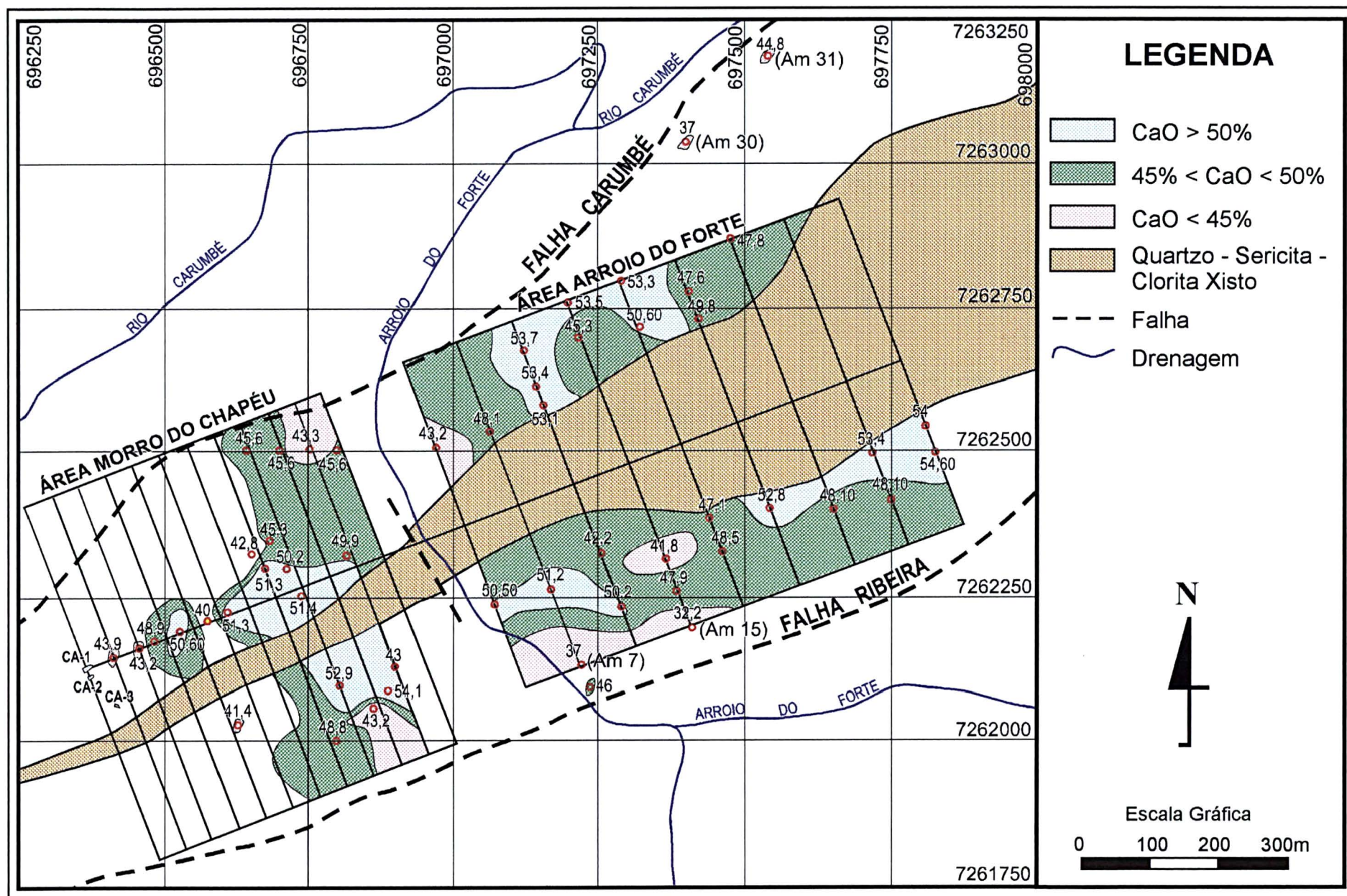
influência de falhas, foram coletadas amostras na extremidade sudeste (amostras 23 e 24) e na extremidade nordeste (amostras 30 e 31) da seqüência metacarbonática que atravessa a área pesquisada. A localização destas amostras pode ser visualizada na Figura 2, sua composição química na Tabela 6. Estas amostras encontram-se plotadas nos diagramas de correlação MgO x CaO, MgO x SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x SiO<sub>2</sub> das Figuras 22, 23, 24, 25 e 26.



**FIG.14 – DIAGRAMA TERNÁRIO CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
DOS MÁRMORES DA ÁREA MORRO DO CHAPÉU**



**FIG. 15 – DIAGRAMA TERNÁRIO CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
DOS MÁRMORES DA ÁREA ARROIO DO FORTE**





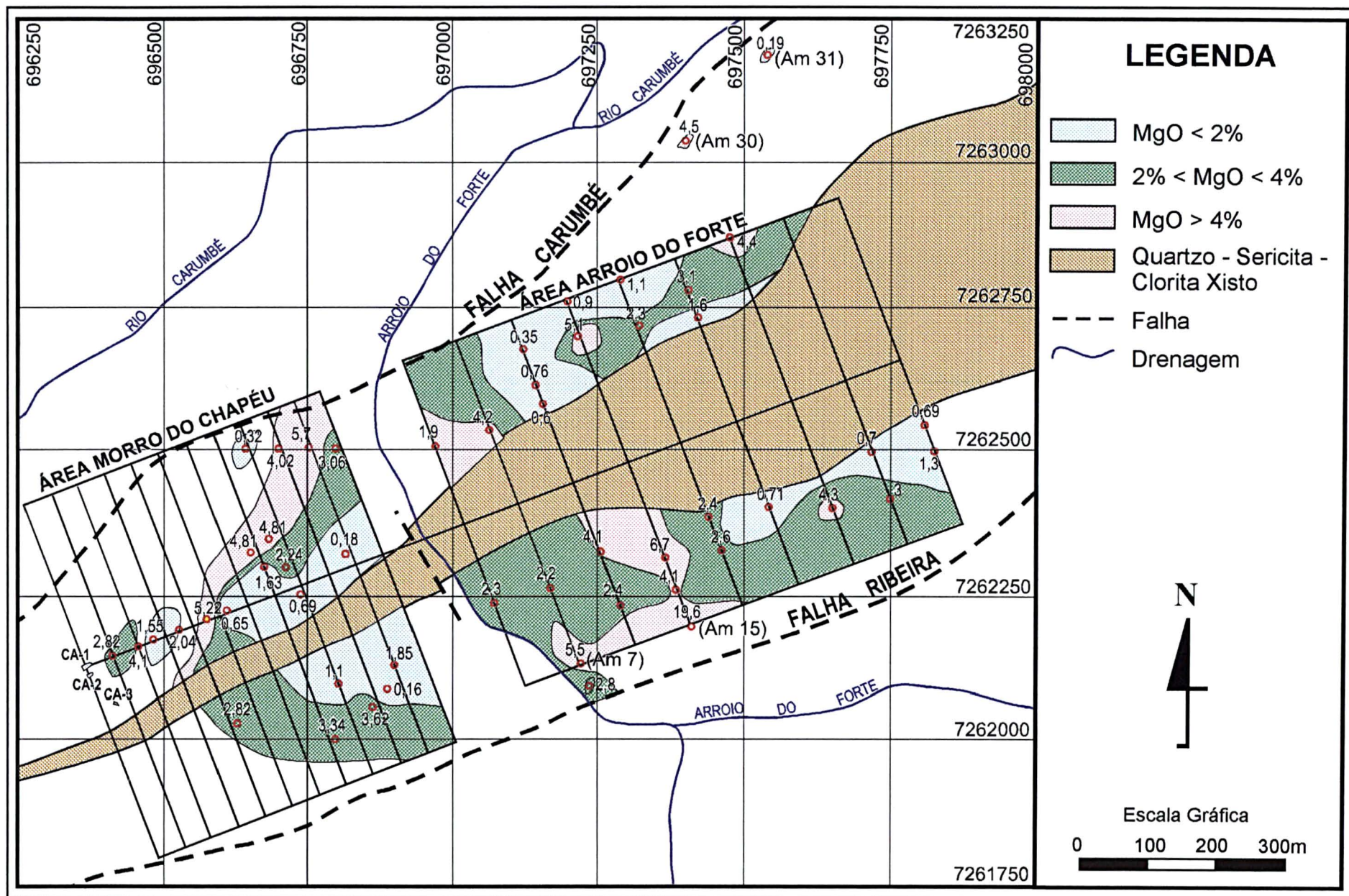


FIG. 17 - MAPA DE ISOTEORES DE MgO - MÁRMORES CALCÍTICOS DAS ÁREAS MORRO DO CHAPÉU E ARROIO DO FORTE

**TABELA 6:****DADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS DE AMOSTRAS DE MÁRMORES CALCÍTIOS EM ÁREAS DESPROVIDAS DE DEPÓSITOS CALCÍTIOS E COM INFLUÊNCIA DE FALHAS**

<b>Amostra</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>P.F</b>	<b>MgO/CaO</b>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
<b>23</b>	4,8	1,2	0,59	4,9	46,8	41,46	0,10
<b>24</b>	3,0	1,2	0,81	4,5	48,0	41,93	0,09
<b>30</b>	19,1	2,3	2,8	4,5	37,0	32,27	0,12
<b>31</b>	12,0	2,1	0,98	1,9	44,5	36,34	0,04
<b>Teor médio</b>	9,72	1,70	1,30	3,95	44,07	38	0,087
<b>Desvio padrão</b>	7,36	0,58	1,01	1,38	4,93	4,58	0,034

Nota-se que estas amostras estão enriquecidas em MgO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e empobrecidas em CaO. Isto se deve provavelmente por estarem localizadas próximas da zona cisalhada da Falha Carumbé. As amostras 30 e 31 são as que se apresentam mais afetadas em suas composições e o posicionamento destas amostras com relação à Falha Carumbé estão assinaladas nas Figuras 16 e 17. Observa-se, igualmente, que outras amostras que foram coletadas durante os trabalhos exploratórios e localizadas na zona de influência da Falha Ribeira, apresentam-se também mais impuras. Nestas condições, tem-se as amostras 7 e 15 da área Arroio do Forte. A localização destas amostras, em relação à Falha Ribeira, está assinalada nas Figuras 16 e 17.

Estas amostras, quando comparadas com as rochas em áreas com depósitos calcíticos mostram-se mais impuras, no que se refere às presenças de magnésio, sílica, ferro e alumínio, principalmente as amostras 30 e 31, com teores de sílica de 19,1 e 12 % respectivamente. Também apresentam maior impureza que as amostras da área Arroio do Forte, na qual não ocorrem depósitos calcíticos e não estão afetadas por zonas de falha. Próximo a zonas de falha também são conhecidos pequenos corpos de mineralizações de calcita. De um lado, os falhamentos podem afetar a rocha aumentando o fluxo de soluções hidrotermais, tornando-as mais impuras no que se refere aos conteúdos de Mg, Si, Fe e Al, e de outro lado, estes mesmos falhamentos, por serem zonas permeáveis, podem favorecer o acesso de soluções carbonáticas que geram mineralizações calcíticas.



### 6.2.3. Testemunhos de sondagem

Os resultados das análises químicas, as medidas dos intervalos de amostragem e os teores médios do furo FSC-1, encontram-se na Tabela 7. Estas amostras também foram plotadas nos diagramas de correlação  $\text{MgO} \times \text{CaO}$ ,  $\text{MgO} \times \text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$  e podem ser visualizadas mais adiante nas Figuras 22, 23, 24, 25 e 26.

Este furo apresentou, na média, uma baixa razão  $\text{MgO}/\text{CaO}$ , apesar da presença de alguns trechos sericitizados, dolomitizados e silicificados, como o que ocorre no intervalo de 35,00 a 38,00 m (Figura 18), cujos resultados também entraram no cálculo do teor médio de toda a coluna amostrada. As impurezas neste trecho deve-se a uma zona de falha cortada pelo furo, no qual os teores médios são de 32,70% para  $\text{CaO}$ ; 4,1% para  $\text{MgO}$ ; 23,27% para  $\text{SiO}_2$ ; 2,20% para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 4,83% para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 30,65% de P.F e relação magnesiânica de 0,03.

A baixa razão magnesiânica média obtida no furo FSC-1 (valor de 0,03), deve-se, em parte, aos preenchimentos de calcita em microfraturas detectados nos testemunhos da sondagem, o que faz aumentar os teores de  $\text{CaO}$ . Este valor é menor do que as médias das razões magnesianas obtidas de amostras superficiais (valores de 0,057 % para a área Morro do Chapéu e 0,07 % para a área Arroio do Forte). Isto pode ser explicado devido a uma maior lixiviação do óxido de cálcio nos afloramentos superficiais, onde toda a exposição rochosa, normalmente fica mais exposta aos agentes intempéricos. Já em profundidade, a atuação de processos intempéricos é mais acentuada nos planos de maior permeabilidade, falhas, fraturas e bandas de granulação mais grossa.

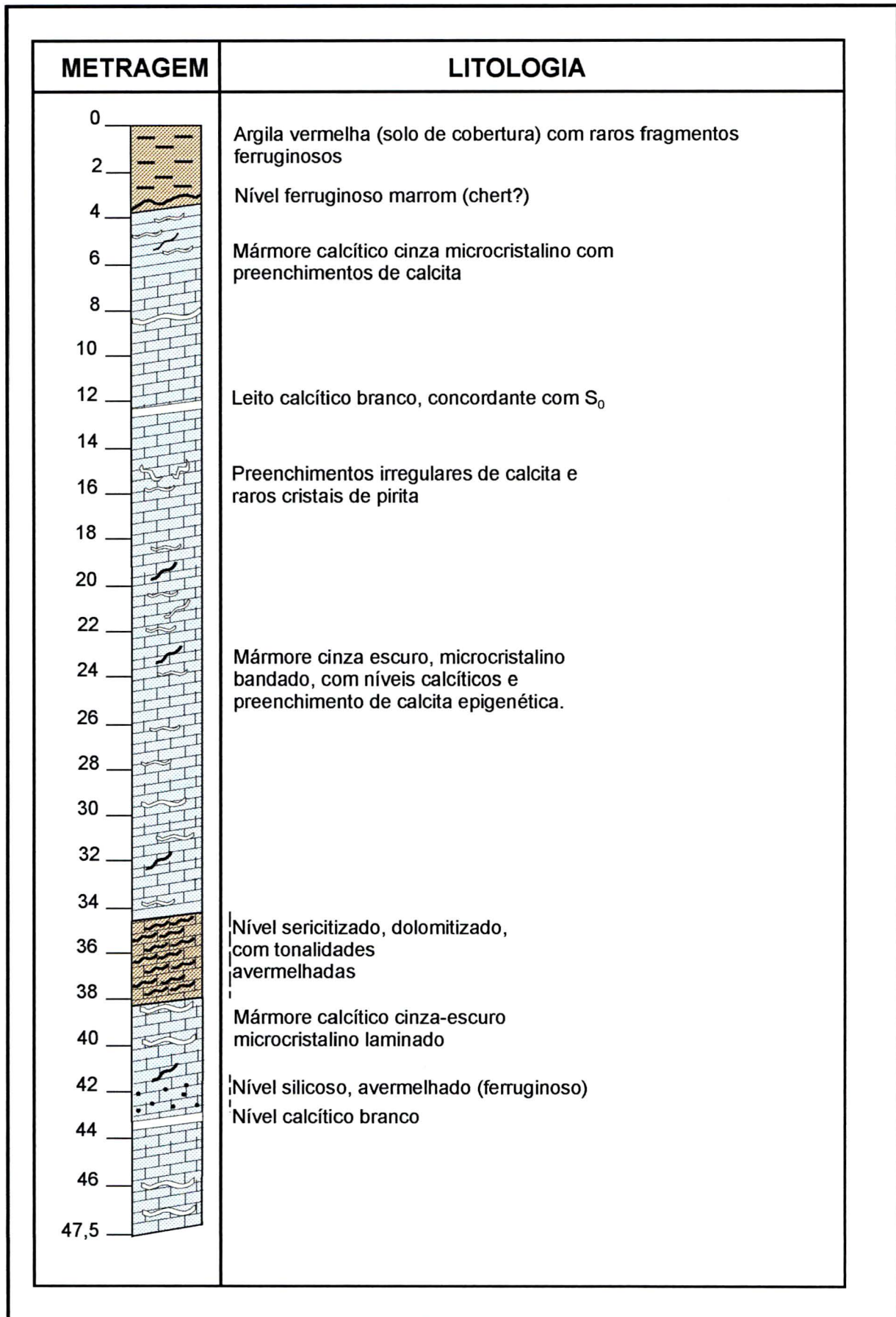


FIG. 18 - PERFIL DO FURO FSC-1

TABELA 7

**DADOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, P.F e RAZÃO MgO/CaO DO FURO DE SONDA FSC-1**

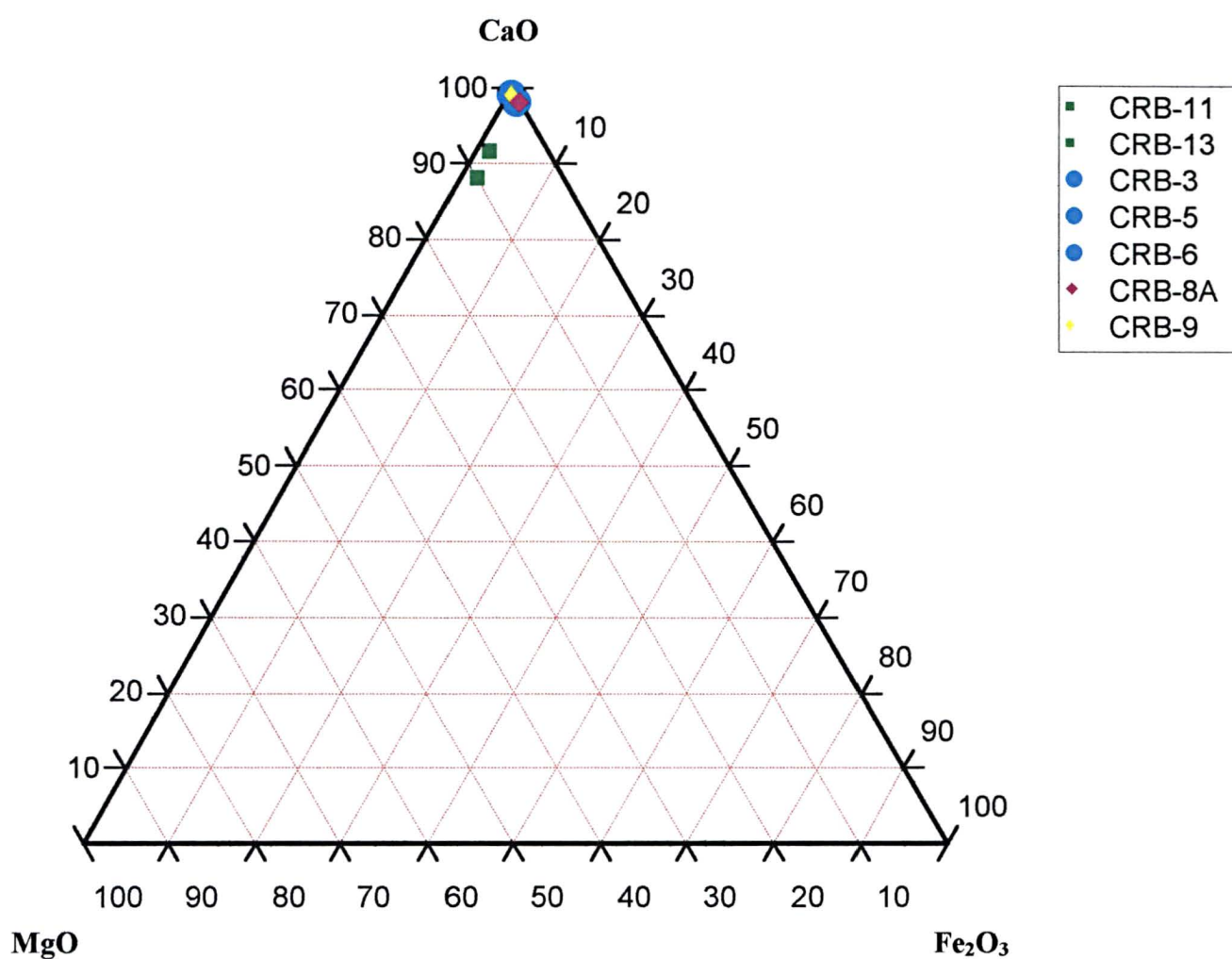
Amostra	Intervalo (m)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	CaO (%)	P.F (%)	Relação MgO/CaO
01	17,00-18,00	5,80	1,00	0,47	2,40	48,70	40,92	0,05
02	18,00-19,00	8,70	1,70	0,69	1,30	47,50	39,03	0,03
03	19,00-20,00	5,00	0,95	0,48	1,80	49,30	41,35	0,04
04	20,00-21,00	5,70	1,00	0,61	3,00	47,80	40,84	0,06
05	21,00-22,00	4,60	0,99	0,52	2,30	49,30	41,28	0,05
06	22,00-23,00	4,10	0,63	0,35	1,00	51,20	41,91	0,02
07	23,00-24,00	4,80	0,98	0,46	1,70	49,90	41,44	0,03
08	24,00-25,00	6,90	1,80	0,81	1,30	48,30	39,82	0,03
09	25,00-26,00	3,40	0,56	0,25	1,00	51,40	42,30	0,02
10	26,00-27,00	2,90	0,53	0,24	1,90	51,30	42,68	0,04
11	27,00-28,00	2,70	0,47	0,23	1,70	51,30	42,71	0,03
12	28,00-29,00	2,70	0,65	0,31	2,30	50,60	42,57	0,04
13	29,00-30,00	1,70	0,32	0,16	1,40	52,50	43,11	0,03
14	30,00-31,00	8,90	2,00	0,89	3,10	45,60	38,31	0,07
15	31,00-32,00	1,30	0,40	0,20	0,39	53,70	43,13	0,007
16	32,00-33,00	1,20	0,25	0,14	0,21	54,70	43,21	0,004
17	33,00-34,00	2,30	0,51	0,24	0,19	53,60	42,60	0,003
18	34,00-35,00	2,10	0,71	0,24	0,50	53,10	42,50	0,009
19	35,00-36,00	19,50	3,80	1,80	2,80	37,50	32,69	0,07
20	36,00-37,00	22,60	5,00	2,20	6,00	30,60	31,16	0,20
21	37,00-38,00	27,70	5,70	2,60	3,40	30,00	28,11	0,113
22	38,00-39,00	3,50	0,77	0,38	1,00	51,50	42,02	0,02
23	39,00-40,00	2,00	0,45	0,19	1,20	52,70	42,91	0,02
24	40,00-41,00	5,70	1,30	0,52	1,20	49,80	40,49	0,02
25	41,00-41,62	14,1	2,30	1,30	0,48	44,60	36,03	0,01
26	41,62-42,47	12,3	0,82	0,61	0,13	47,70	37,89	0,002
27	42,47-43,32	1,40	0,41	0,19	0,15	54,20	43,00	0,003
28	43,32-44,17	7,80	1,90	0,93	0,24	48,80	39,24	0,005
29	44,17-45,17	8,50	2,00	0,72	1,90	46,30	39,09	0,04
30	45,17-46,00	2,90	0,53	0,22	0,96	52,00	42,54	0,02
31	46,00-47,02	1,80	0,48	0,22	0,23	53,90	42,93	0,004
32	47,02-47,50	3,00	0,23	0,25	0,21	53,60	42,44	0,004
<b>Teores Médios</b>		<b>5,51</b>	<b>0,61</b>	<b>1,30</b>		<b>1,54</b>	<b>40,33</b>	<b>0,03</b>

#### 6.2.4. Áreas de contato com os corpos calcíticos

Os resultados das análises químicas em óxidos, perda ao fogo e relação MgO/CaO das amostras de mármore situadas no contato com depósitos de calcita encontram-se na Tabela 8. Estas amostras também foram plotadas nos diagramas de correlação MgO x CaO, MgO x SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x SiO<sub>2</sub> das Figuras 22, 23, 24, 25 e 26 apresentadas mais adiante.

Os mármore calcíticos situados nas bordas dos depósitos de calcita CA-1, CA-2 e CA-3 são caracterizados por um enriquecimento em CaO e baixos valores de MgO, quando comparadas com as médias obtidas das amostras localizadas distantes dos depósitos. Este comportamento também ocorre com relação às rochas do contato com o depósito calcítico CA-4 (Figura 19). A amostra CRB-5 no contato com o depósito CA-4, constitui-se numa exceção, localizada numa parte brechada e argilizada, apresentando apenas 42,1 % de CaO e alta proporção em sílica (19,5%). Os resultados desta amostra se deve ao seu estado parcial de intemperização. Enquanto as concentrações de CaO e MgO nos mármore em áreas de contato com os corpos calcíticos CA-1, CA-2 e CA 3 são de 53 % e 0,22 % respectivamente, as concentrações na área Morro do Chapéu (desprovida de depósitos) diminui para 46,92 % de CaO e aumenta para 2,57 % com relação ao MgO. O enriquecimento em CaO dos mármore situados nas bordas dos depósitos de calcita, deve-se provavelmente à contribuição dos fluidos que geraram os depósitos, os quais penetraram por microfraturas e poros das encaixantes. Os fluidos que originaram os depósitos calcíticos CA-1, CA-2 e CA-3 estavam muito enriquecidos em íons Ca<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e relativamente pobres em Mg, Si, Fe e Al.

Os mármore situados no contato com o corpo calcítico do depósito CA-4 apresentam valores médios de 42,55 % de CaO, 3,95 % de MgO e 11,65 % de SiO<sub>2</sub>, refletindo portanto, processos de dolomitização e silicificação mais intensos em comparação com os que afetaram as rochas encaixantes dos demais depósitos calcíticos da área estudada. Este fato pode ser atribuído a diferenças composicionais nas soluções hidrotermais, as quais geraram em torno do depósito CA-4 um halo de alteração mais acentuado que os demais e com características composicionais diferentes. Além disso, a unidade metacarbonática hospedeira do depósito calcítico CA-4 representa um nível carbonático com sedimentos arenosos intercalados, refletindo diferenças também na própria rocha encaixante.



**FIG.19- DIAGRAMA TERNÁRIO CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DOS MÁRMORES SITUADOS NO CONTATO COM OS DEPÓSITOS DE CALCITA (CRB-11 E CRB-13, MAIS MAGNESIANAS, SÃO AMOSTRAS DO CONTATO COM O DEPÓSITO CA-4)**



TABELA 8

**DADOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (ÓXIDOS, P.F E RAZÃO MgO/CaO) DOS MÁRMORES CALCÍTIOS SITUADOS NO CONTATO COM OS DEPÓSITOS DE CALCITA**

Depósito	Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	P.F. (%)	MgO/CaO
CA-1	CRB-3	1,4	0,02	0,31	0,17	0,01	0,26	53,8	< 0,10	0,05	< 0,010	42,76	0,005
	CRB-5	19,5	< 0,01	3,4	0,67	0,03	0,19	42,1	< 0,10	0,51	0,079	33,53	0,004
	CRB-6	0,79	0,01	0,18	0,12	0,02	0,33	54,4	< 0,10	< 0,01	0,017	43,18	0,006
CA-2	CRB-9	2,80	0,03	0,88	0,24	0,02	0,19	53,2	0,10	0,08	< 0,010	42,05	0,003
CA-3	CRB-8A	6,40	0,05	1,10	0,81	0,09	0,11	50,80	0,15	0,13	0,034	40,15	0,002
CA-4	CRB-11	13,50	0,10	2,20	0,84	0,03	4,60	40,40	< 0,10	0,60	0,062	37,27	0,114
	CRB-13	9,80	0,06	1,40	0,73	0,03	3,30	44,70	0,13	0,36	0,059	39,11	0,074

Na Tabela 9 estão os dados de análises químicas de elementos traços das rochas encaixantes situadas nas bordas dos depósitos calcíticos. Nota-se que ocorrem também diferenças nas assinaturas geoquímicas dos elementos traços. Nos mármores do contato com o depósito CA-4, ocorre maior presença dos elementos Fe, B, Ba, Na e K, quando comparados com os mármores nos contatos com os demais depósitos calcíticos, indicando um efeito hidrotermal mais acentuado. A calcita deste depósito também é mais rica em MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B, Ba e Na do que os demais depósitos. Isto sugere uma fase do fluido gerador deste depósito com uma capacidade maior de transporte de elementos químicos.

Observa-se que os mármores calcíticos da Serra do Carumbé contêm concentrações relativamente altas de Pb e de Sr, principalmente as amostras CRB-5 e CRB-6. Segundo estudo de Bettencourt & Landim (1974) sobre o comportamento geoquímico de óxidos e elementos traços de rochas metacalcárias do Grupo Açungui, na região de Guapiara, as concentrações altas de Pb nestas rochas estão vinculadas principalmente ao carbono orgânico e subordinadamente à fração detritica. As concentrações altas de Sr nas rochas metacalcárias indicam um ambiente pelágico e controle primário do Sr por aragonita e calcita pouco magnésiana (Bettencourt & Landim, op. cit.). Ainda de acordo com estes autores, a faixa de metacalcários, com a interpretação dada, estende-se desde o município de Cerro Azul-PR, até a cidade de Guapiara-SP, englobando, portanto, as rochas metacarbonáticas da Serra do Carumbé, que fazem parte do objeto de estudo desta dissertação.

### 6.3. DIAGRAMAS DE CORRELAÇÃO DOS DADOS GEOQUÍMICOS

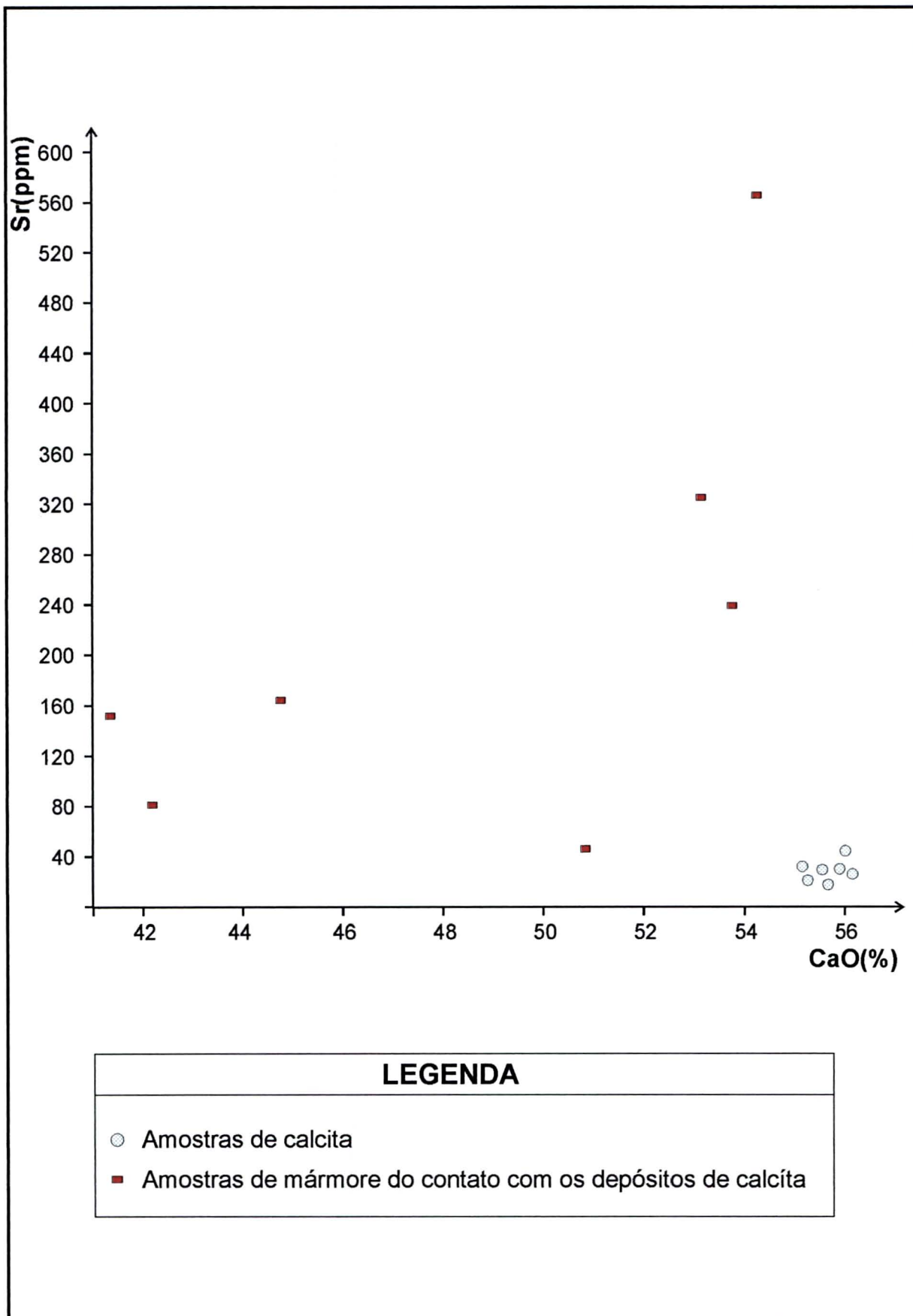
Para se obter uma visão integrada dos dados geoquímicos das diversas suites analisadas, foram elaborados diagramas binários de correlação, discutidos a seguir:

Diagrama CaO x Sr (Figura 20): neste estão plotados os valores de CaO e Sr para os mármore calcíticos situados no contato com os depósitos de calcita, além dos valores de CaO e Sr de calcita dos depósitos. Nota-se que, para calcita dos veios, os valores de Sr são mais baixos e de pouca variação, refletindo pequenas quantidades de Sr que podem substituir o cálcio na calcita, enquanto que para os mármore encaixantes, observa-se uma correlação direta entre o cálcio e o estrôncio. A diferença nos conteúdos de Sr evidencia diferentes ambientes de formação, marinhos para os mármore e de água doce para a calcita dos depósitos. De acordo com Skinner & Turekian (1977), a concentração de Sr nas águas oceânicas é de 8.100 µg/l, enquanto que em águas de rios (água doce) é de apenas 70 µg/l. Assim, o Sr em calcita dos depósitos seria proveniente do processo hidrotermal e nos mármore, o enriquecimento de Sr ocorreu principalmente durante o processo de sedimentação que originou o calcário.

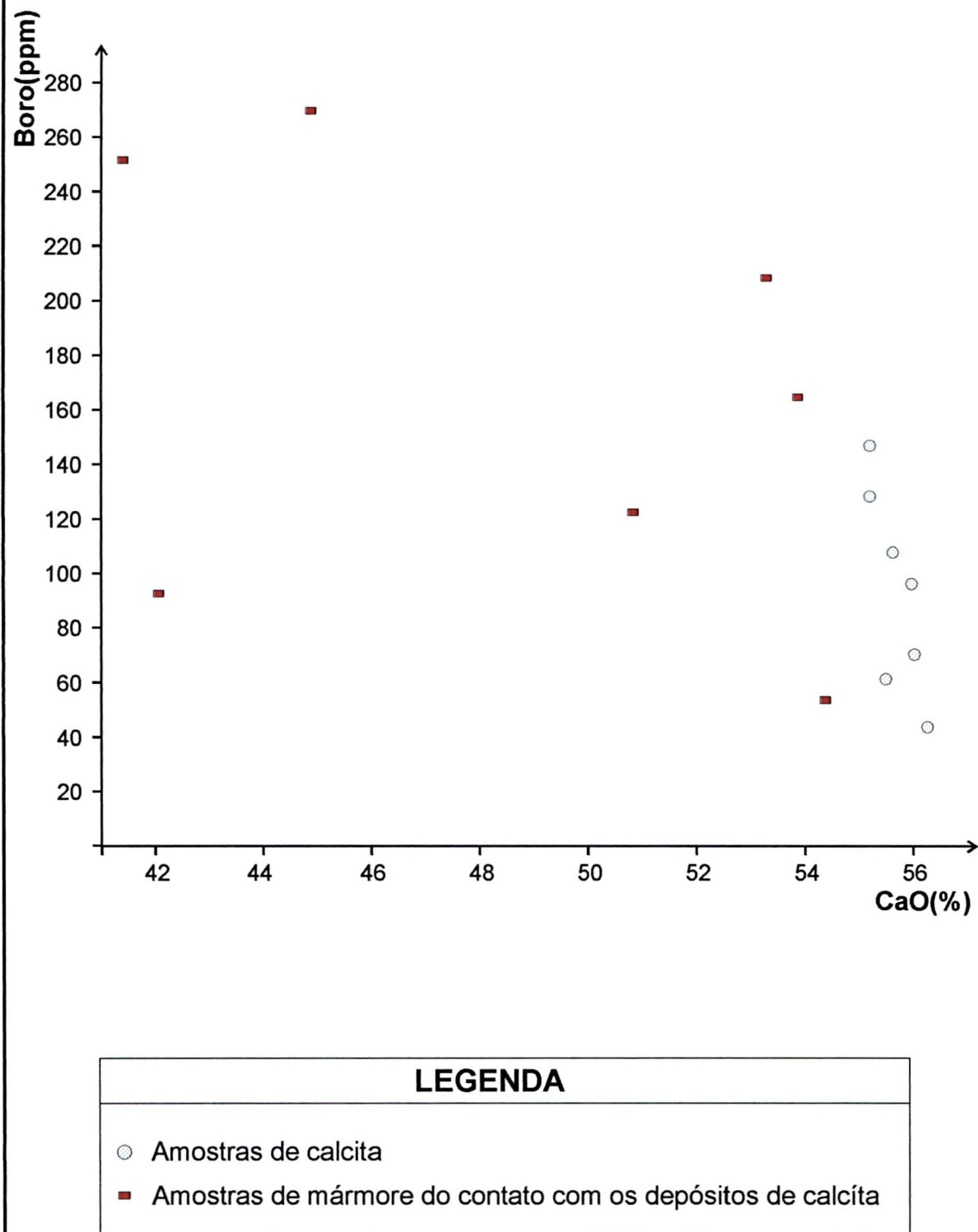
Diagrama CaO x B (Figura 21): neste estão plotados os valores de CaO e B das amostras dos mármore calcíticos situados no contato com os depósitos de calcita, além dos valores de CaO e B das amostras de calcita dos depósitos. Nota-se que a calcita dos mármore é mais enriquecida em boro do que a calcita dos depósitos, evidenciando diferentes ambientes de formação. A concentração de boro nas águas oceânicas é de 4.450 µg/l, enquanto que nas águas de rios (água doce) é de 10µg/l (Skinner & Turekian, 1977). O conteúdo mais baixo de B da calcita dos depósitos estaria relacionado à formação por processo hidrotermal rico em água doce como determinado no Capítulo 7. Já para os mármore, o enriquecimento em boro ocorreria no processo sedimentar que gerou o calcário. Grew (1996) salienta também que a geoquímica do boro pode ser controlada por processos metamórficos e que o conteúdo deste elemento tende a se concentrar mais em rochas de grau metamórfico mais baixo e, embora nos mármore e rochas cálcio-silicáticas, as concentrações de boro sejam provavelmente de origem sedimentar, durante o metamorfismo regional ocorreria uma mobilização do B, sofrendo redistribuição e concentração.

Nos diagramas MgO x CaO, MgO x SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x SiO<sub>2</sub>, foram plotados os valores das amostras de mármore das áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte, amostras de mármore sob influência de falhas, amostras de mármore situados no contato com os depósitos de calcita e amostras de mármore obtidos em profundidade através de sondagem (FSC-1).

Diagrama MgO x CaO (Figura 22): nota-se uma correlação negativa entre ambos, com os teores de CaO aumentando com a diminuição dos teores de MgO. A maior densidade de amostras ocorre no campo com valores acima de 45% de CaO e abaixo de 4% de MgO, indicando o caráter predominantemente calcítico do mármore. Neste diagrama, as amostras mais magnesianas e com teores mais baixos em CaO, correspondem às amostras sob influência de falhas, como as amostras 7 e 30 e também as amostras 20 e 21 do furo FSC-1, indicando que nas zonas de falha os processos hidrotermais influem na alteração da composição original dos mármore.

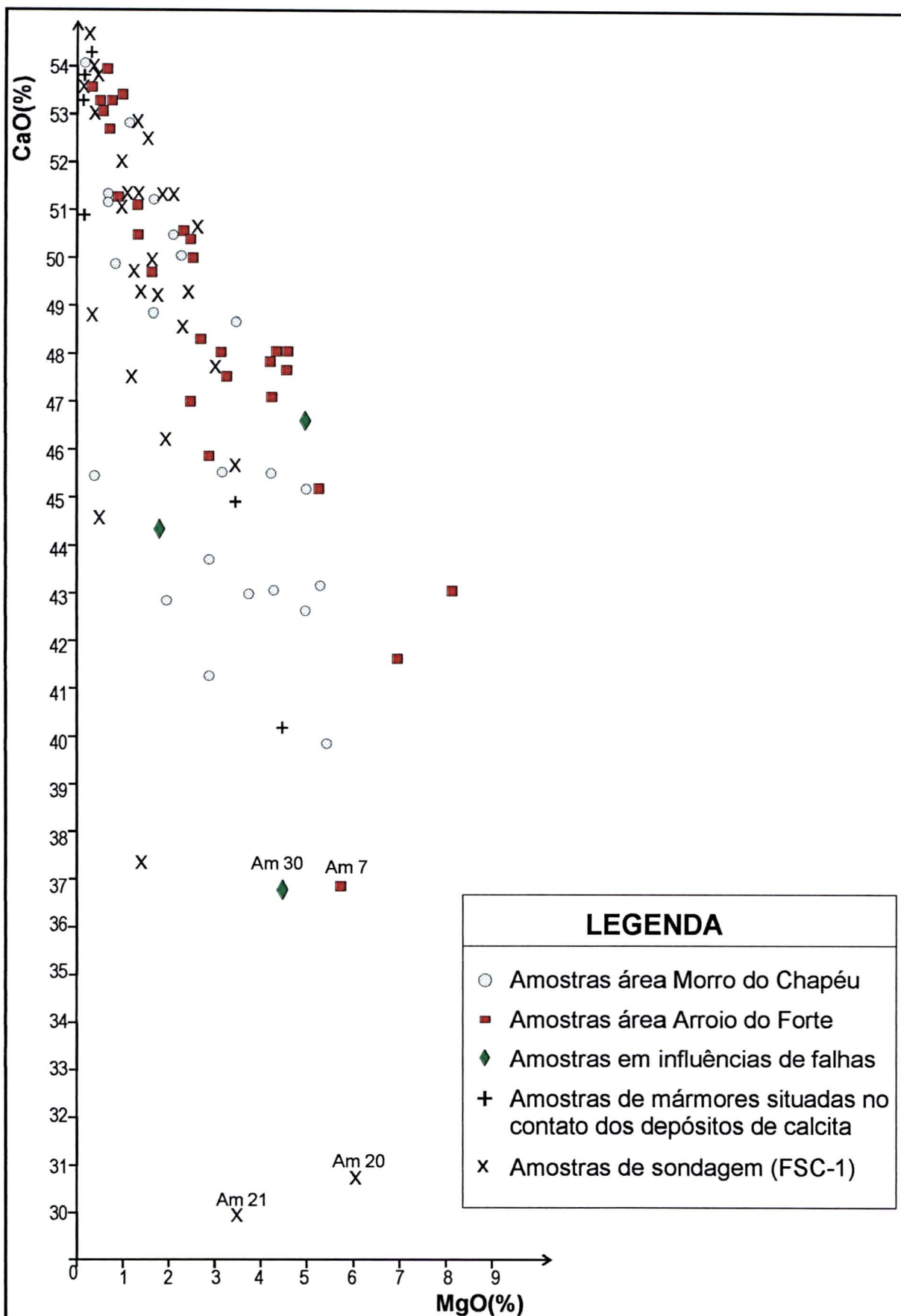


**FIG. 20 - DIAGRAMA BINÁRIO CaO X Sr DE CALCITA E MÁRMORES CALCÍTIOS ENCAIXANTES DA SERRA DO CARUMBÉ**



**FIG. 21 - DIAGRAMA BINÁRIO CaO X B DE CALCITA E MÁRMORES CALCÍTIOS ENCAIXANTES DA SERRA DO CARUMBÉ**





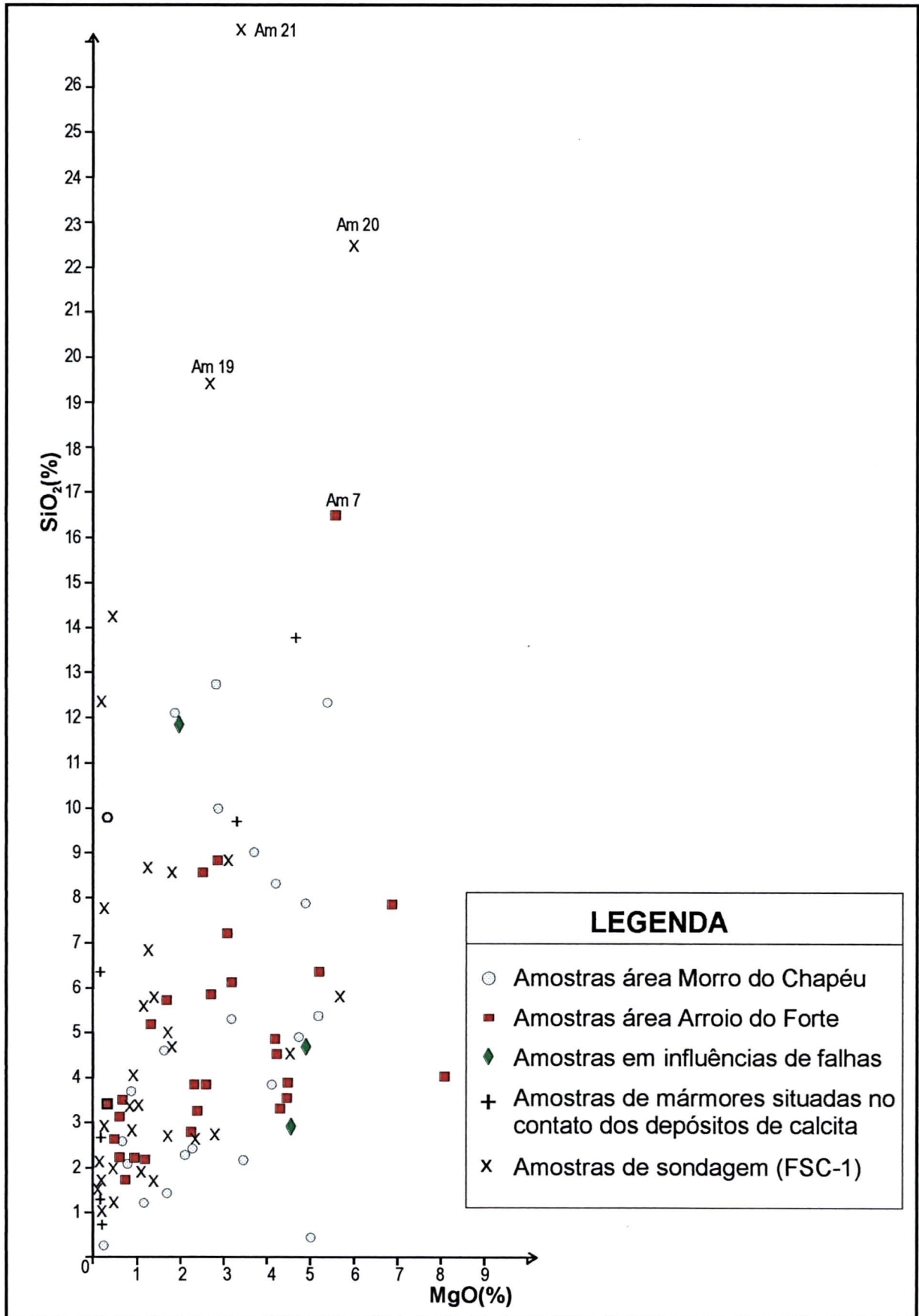
**FIG. 22 - DIAGRAMA BINÁRIO MgO X CaO DOS MÁRMORES CALCÍTIOS DA SERRA DO CARUMBÉ**

Diagrama  $\text{MgO} \times \text{SiO}_2$  (Figura 23): nota-se uma correlação com tendência positiva. A maior densidade de amostras coloca-se no campo abaixo de 5% de  $\text{MgO}$  e abaixo de 10% de  $\text{SiO}_2$ . As amostras mais silicosas e magnesianas correspondem às amostras 19, 20 e 21 do furo de sonda FSC-1 e amostra 7, localizada sob influência da Falha Ribeira.

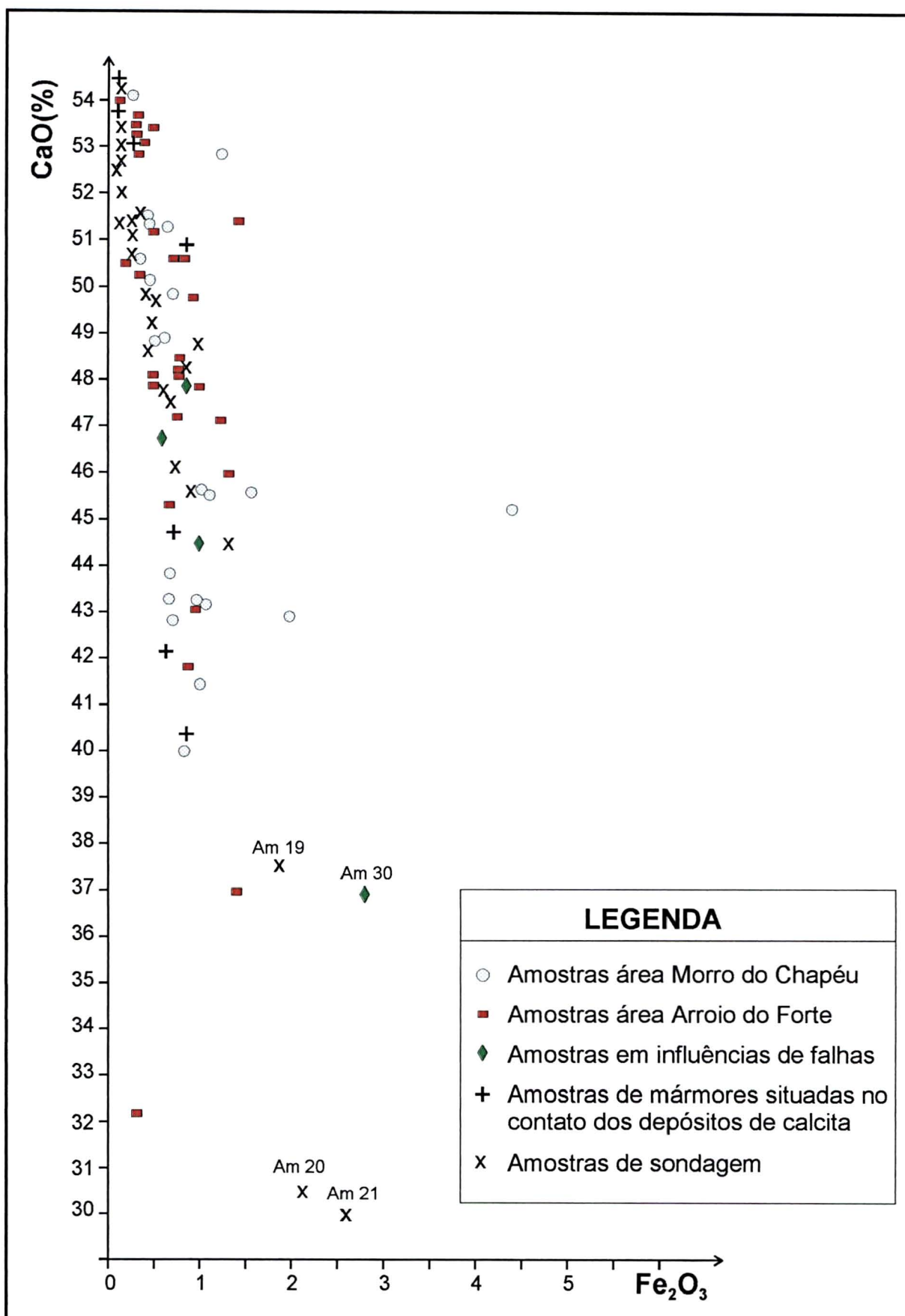
Diagrama  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{CaO}$  (Figura 24): nota-se uma correlação com tendência negativa, com as amostras de valores mais altos em  $\text{CaO}$  apresentando-se pouco contaminadas em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O intervalo de variação do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da maioria das amostras é estreito, situando-se entre zero e 1%, tendendo a um valor constante por volta de 0,5%. As amostras mais férricas e com valores mais baixos em  $\text{CaO}$  correspondem às amostras 19, 20 e 21 do furo de sonda FSC-1 e amostras 30, sob a influência da Falhas Carumbé.

Diagrama  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$  (Figura 25): Nota-se existir uma correlação positiva entre os valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , com as amostras mais magnesianas sendo também mais férricas. A maior densidade de amostras situa-se no campo entre 1% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 4% de  $\text{MgO}$ . As amostras mais férricas e magnesianas correspondem às amostras 30, sob a influência da Falha Carumbé; amostra 7, sob a influência da Falha Ribeira; amostra 20, do furo de sonda FSC-1 e amostra Tax-16, da área Morro do Chapéu, coletada num nível onde o mármore se encontrava mais impuro.

Diagrama  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{SiO}_2$  (Figura 26): Nota-se uma correlação positiva entre os valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , com as amostras mais silicosas sendo também mais férricas. A maior concentração de amostras ocorre no campo abaixo de 1,5% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e abaixo de 9% de  $\text{SiO}_2$ . As amostras mais férricas e mais silicosas correspondem às amostras 19, 20 e 21 do furo de sonda FSC-1 e amostra 30, sob a influência da Falha Carumbé.



**FIG. 23 - DIAGRAMA BINÁRIO MgO X SiO<sub>2</sub> DOS MÁRMORES CALCÍCIOS DA SERRA DO CARUMBÉ**



**FIG. 24 - DIAGRAMA BINÁRIO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> X CaO DOS MÁRMORES CALCÍTICOS DA SERRA DO CARUMBÉ**



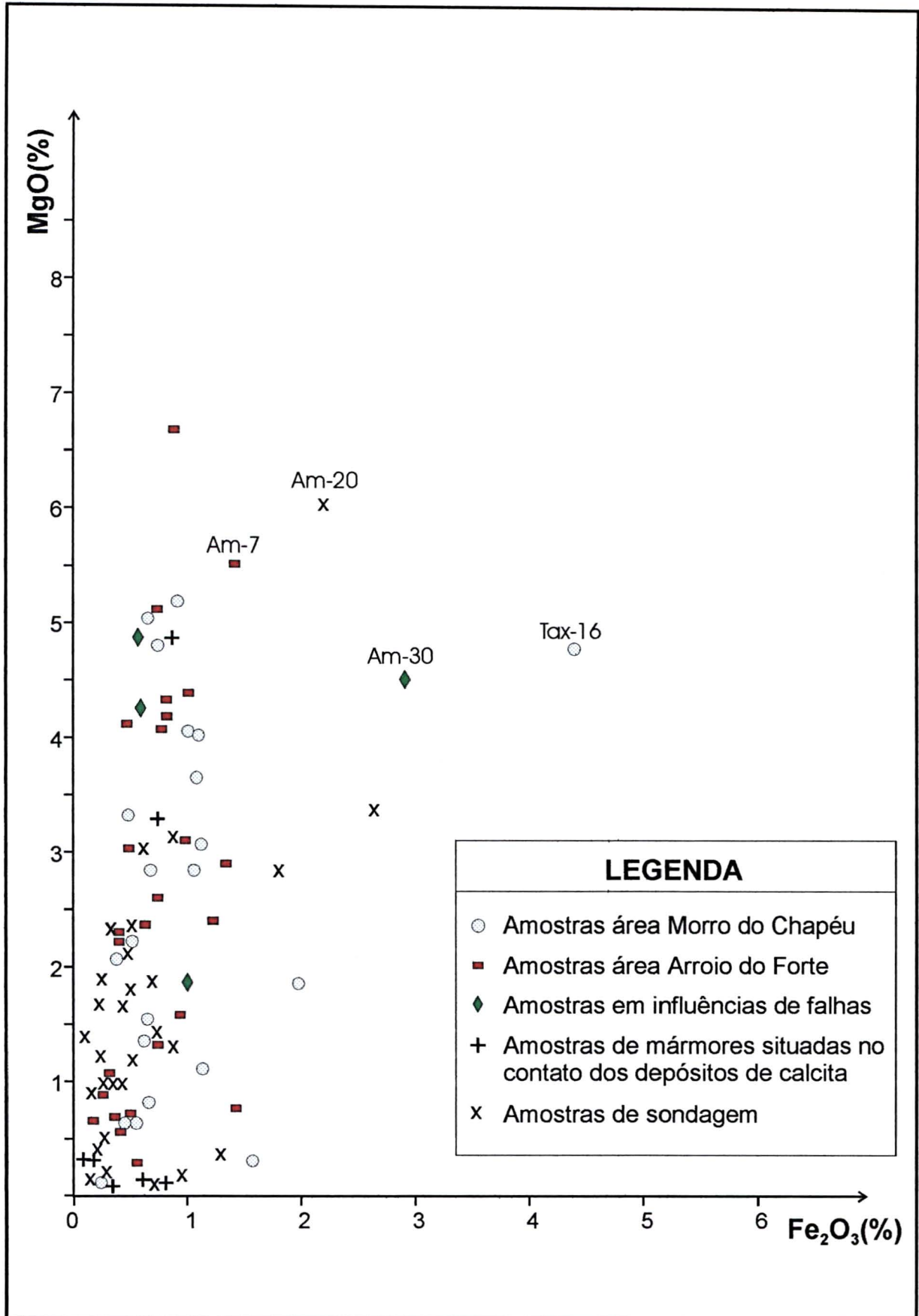
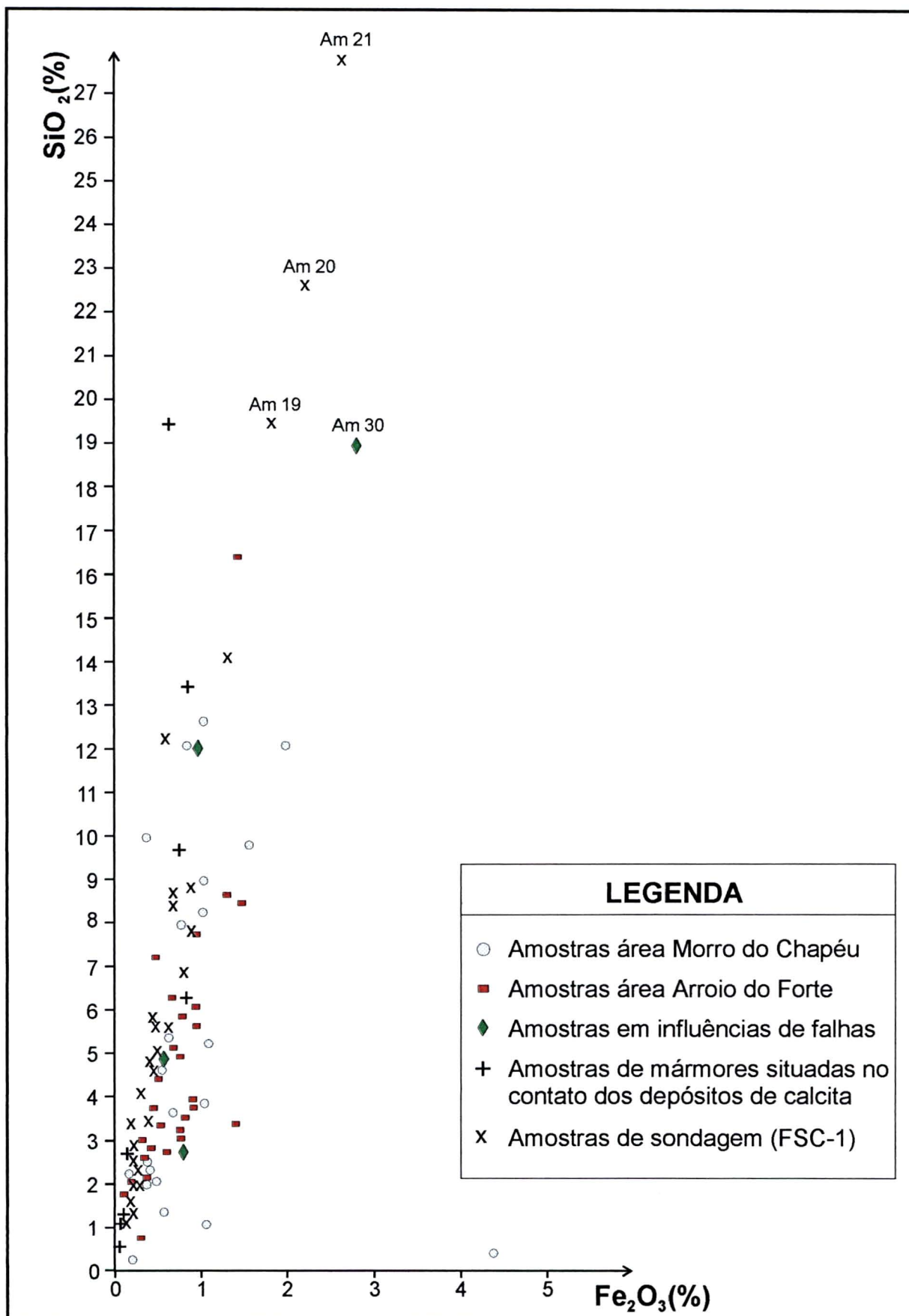


FIG. 25 - DIAGRAMA BINÁRIO  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  X  $\text{MgO}$  DOS MÁRMORES CALCÍTICOS DA SERRA DO CARUMBÉ



**FIG. 26 - DIAGRAMA BINÁRIO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> X SiO<sub>2</sub> DOS MÁRMORES CALCÍTICOS DA SERRA DO CARUMBÉ**

TABELA 9

**DADOS DE ANÁLISE QUÍMICA MULTIELEMENTAR DOS MÁRMORES  
CALCÍTICOS SITUADOS NO CONTATO COM OS DEPÓSITOS DE CALCITA**

Elemento químico	Depósito CA-1			Depósito CA-2	Depósito CA-3	Depósito CA-4	
	CRB-3	CRB-5	CRB-6	CRB-9	CRB-8A	CRB-11	CRB-13
Ag (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Al (%)	0,03	1,7	< 0,01	0,44	0,36	1,2	0,59
B (ppm)	169	87	58	211	127	257	274
Ba (ppm)	16	127	17	16	59	137	90
Be (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Bi (ppm)	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Ca (%)	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10
Cd (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Co (ppm)	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
Cr (ppm)	< 3,0	22	< 3,0	9,5	5,8	8,0	39
Cu (ppm)	6,4	14	16	4,0	3,4	3,9	8,7
Fe (%)	0,06	0,34	0,04	0,13	0,36	0,45	0,34
K (%)	0,03	0,33	< 0,01	0,07	0,11	0,44	0,27
Li (ppm)	< 3,0	3,6	< 3,0	< 3,0	< 3,0	3,8	< 3,0
Mg (%)	0,11	0,10	0,11	0,12	0,08	2,1	1,4
Mn (%)	< 0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,04	0,01	0,01
Mo (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Na (%)	0,01	0,02	< 0,01	0,02	0,03	0,04	0,03
Ni (ppm)	< 3,0	6,2	< 3,0	< 3,0	< 3,0	3,3	9,5
P (%)	< 0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	0,02
Pb (ppm)	< 8,0	139	636	< 8,0	19	< 8,0	< 8,0
Sb (ppm)	< 8,0	< 8,0	< 8,0				
Sc (ppm)	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
Sn (ppm)	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Sr (ppm)	233	86	564	326	45	156	165
Ti (%)	< 0,01	0,05	< 0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
V (ppm)	< 8,0	10	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0	< 8,0
W (ppm)	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Y (ppm)	< 3,0	3,9	< 3,0	6,2	3,1	3,7	3,8
Zn (ppm)	< 3,0	21	227	4,9	9,9	9,5	8,5
Zr (ppm)	< 3,0	8,8	< 3,0	5,4	< 3,0	6,0	< 3,0

#### 6.4. ISÓTOPOS ESTÁVEIS

A utilização de análises isotópicas de O e C tem sido uma ferramenta muito utilizada no estudo de mineralizações de calcita e rochas carbonáticas, representando um subsídio importante para a determinação dos processos genéticos.

Diversos trabalhos abordam a aplicação de isótopos de C e O (além de isótopos de S e H) no estudo de gênese mineral, especialmente os formados por processos hidrotermais. Entre estes, são fundamentais os trabalhos de Taylor (1974) e Rye & Ohmoto (1974). Estes enfatizam que é importante as investigações isotópicas aliarem-se a estudos geológicos detalhados, estudos mineralógicos e geoquímicos.

Os resultados analíticos de isótopos de C e de O, obtidos em amostras de calcita da área estudada, são apresentados na Tabela 10 e os de amostras dos mármore calcíticos encaixantes na Tabela 11. Os resultados estão expressos em partes por mil (‰). Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  estão referenciados ao padrão internacional PDB (fóssil *Belemnitella Americana* da Formação PeeDee, Carolina do Sul, EUA) e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  estão referenciados ao padrão internacional SMOW (Standard Mean Ocean Water), cuja média é próxima de zero.

Para calcita dos depósitos Ca-1, CA-2 e CA-3, da Serra do Carumbé, os valores  $\delta^{13}\text{C}$  variam de -9,02 a -12,24 ‰, com um valor médio de -10,88 ‰, enquanto que os valores  $\delta^{18}\text{O}$  variam de 24,48 a 25,23 ‰, com um valor médio de 24,93 ‰. Nota-se que os valores destas variações são grandes com relação ao padrão SMOW e ocupam um intervalo relativamente estreito, sugerindo que no processo os fluidos que possivelmente se misturaram, não tinham composições muito diferentes ou que houve a atuação predominante de um dos fluidos no processo, o que é corroborado pela constância dos conteúdos em elementos traços e menores da calcita dos depósitos CA.-1, CA-2 e CA-3.

Para os mármore calcíticos encaixantes, os valores  $\delta^{13}\text{C}$  variam de -4,03 a 1,42 ‰, enquanto que os valores  $\delta^{18}\text{O}$  variam de 20,71 a 23,00 ‰.

TABELA 10

**DADOS DE ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E DE OXIGÊNIO EM CALCITA DOS DEPÓSITOS DA SERRA DO CARUMBÉ (em ‰)**

Depósito	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	Descrição da amostra
CA-1	CRB-1	-10,70	25,23	Calcita branca, de granulação predominantemente grossa, romboédrica.
	CRB-2	-12,24	24,90	Calcita branca, de granulação média a grossa, fibrosa
	CRB-4	-12,20	24,48	Calcita branca, de granulação média a grossa, fibrosa
CA-2	CRB-7	-10,25	25,01	Calcita bege, de granulação predominantemente fina, bandada.
CA-3	CRB-8B	-9,02	25,02	Calcita branca, de granulação média a grossa, predominantemente romboédrica.
	<b>Média</b>	<b>-10,88</b>	<b>24,93</b>	
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,37</b>	<b>0,28</b>	

TABELA 11

**DADOS DE ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E DE OXIGÊNIO EM MÁRMORES CALCÍTIOS ENCAIXANTES DOS DEPÓSITOS DE CALCITA DA SERRA DO CARUMBÉ (em ‰)**

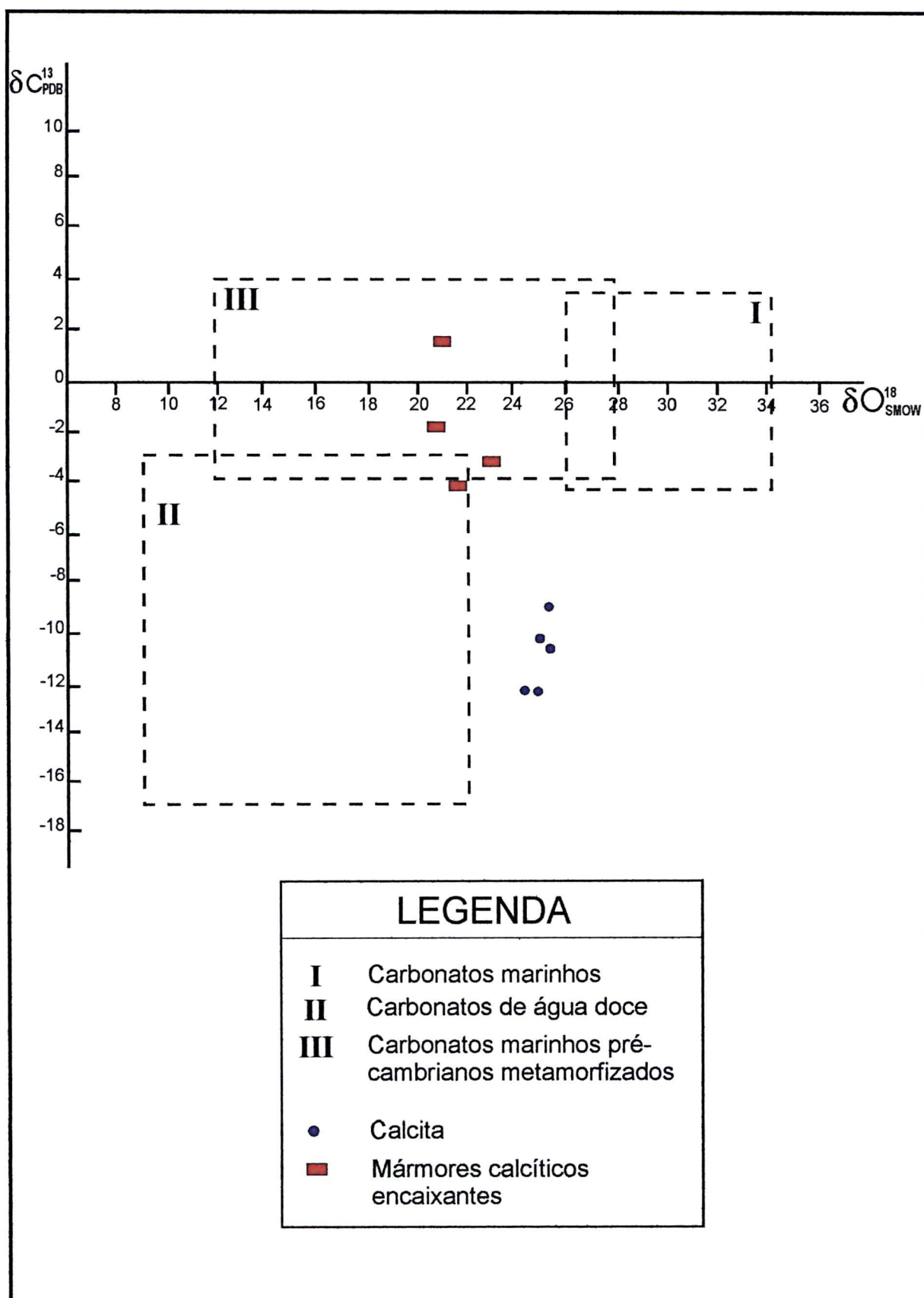
Depósito	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	Descrição da amostra
CA-1	CRB-3	-3,23	23,00	Mármore calcítico, cinza-escuro, maciço, microcristalino.
	CRB-5	-1,99	20,71	Mármore cinza-médio a cinza-escuro, microcristalino, bandado e localmente brechado, com fragmentos de mármore de até 1 cm cimentados por calcita
	CRB-6	1,42	20,98	Mármore calcítico cinza-médio a cinza-escuro, maciço, microcristalino
CA-3	CRB-8A	-4,03	21,67	Mármore calcítico, cinza-médio, com porções avermelhadas, microcristalino, apresentando-se um tanto argilizado.
	<b>Média</b>	<b>-1,96</b>	<b>21,59</b>	
	<b>Desvio padrão</b>	<b>2,40</b>	<b>1,02</b>	



Pelos resultados obtidos, verifica-se que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de calcita são mais negativos com relação ao padrão PDB do que aqueles dos mármore encaixantes. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos mármore encaixantes variam menos com relação ao padrão PDB. Os maiores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  dos mármore é interpretado como sendo devido a uma contribuição de carbono orgânico presente nestas rochas e o intervalo de valores estão próximos de zero, o que indica tratar-se de carbonatos marinhos, em consonância com Rye & Ohmoto (1974). As amostras calcíticas coletadas próximas ao contato com os mármore encaixantes (amostras CRB-1, CRB-7 e CRB-8) apresentam um enriquecimento de  $^{13}\text{C}$ , provavelmente devido à incorporação de carbono orgânico das encaixantes.

Os altos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de calcita, os quais indicam enriquecimento no isótopo pesado  $^{18}\text{O}$ , podem estar representando um equilíbrio isotópico a partir das reações que ocorreram da interação entre o fluido e os mármore calcíticos. Desta forma, os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  obtidos de calcita podem não representar o  $\delta^{18}\text{O}$  do fluido aquoso original, cujos valores  $\delta^{18}\text{O}$  eram menores antes do equilíbrio final. Esta interação ocorre entre o fluido hidrotermal com temperatura alta e a rocha carbonática encaixante, com temperatura relativamente baixa, quando o fluido é transportado ao longo das fraturas da rocha, esta interação envolve trocas catiônicas e mudanças de condições de oxidação, levando à precipitação dos minerais de calcita.

Na Figura 27, os valores isotópicos obtidos, tanto de calcita como dos mármore encaixantes, são lançadas num diagrama  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})} \times \delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ , no qual são apresentados 3 campos, quanto ao ambiente de rochas carbonáticas proposto por Weber et al. (1964). O campo I inclui carbonatos marinhos, o campo II carbonatos de água doce e o campo III carbonatos marinhos pré-cambrianos metamorfizados. Os resultados das análises isotópicas obtidas para os mármore neste trabalho situam-se no campo III, indicando que se tratam de carbonatos marinhos pré-cambrianos metamorfizados. Esta classificação está de acordo com os resultados obtidos por Frascá (1992) e Fassbinder (1996) em rochas metacarbonáticas da Formação Votuverava em outras áreas. Já os resultados obtidos de calcita situam-se fora de qualquer dos campos do gráfico da Figura 27, porém, localizam-se mais próximos do campo II, correspondente a carbonatos de água doce. Observa-se a existência de uma correlação espacial positiva entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  da calcita dos depósitos estudados, indicando que esta calcita é de origem hidrotermal com fluidos aquosos (água doce segundo Borscthevsky et al. 1981 apud Zhang, 1988).



**Fig. 27 - Diagrama  $\delta O_{SMOW}^{18}$  x  $\delta C_{PDB}^{13}$  de calcita e mármore calcítico encaixante da área estudada-Fm. Votuverava-Gr. Açungui (Borsthevsky et al. 1981 apud Zhang - 1988)**

## 7. ASPECTOS GENÉTICOS E ECONÔMICOS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA DA SERRA DO CARUMBÉ

### 7.1. GENERALIDADES SOBRE CALCITA E SUA GÊNESE

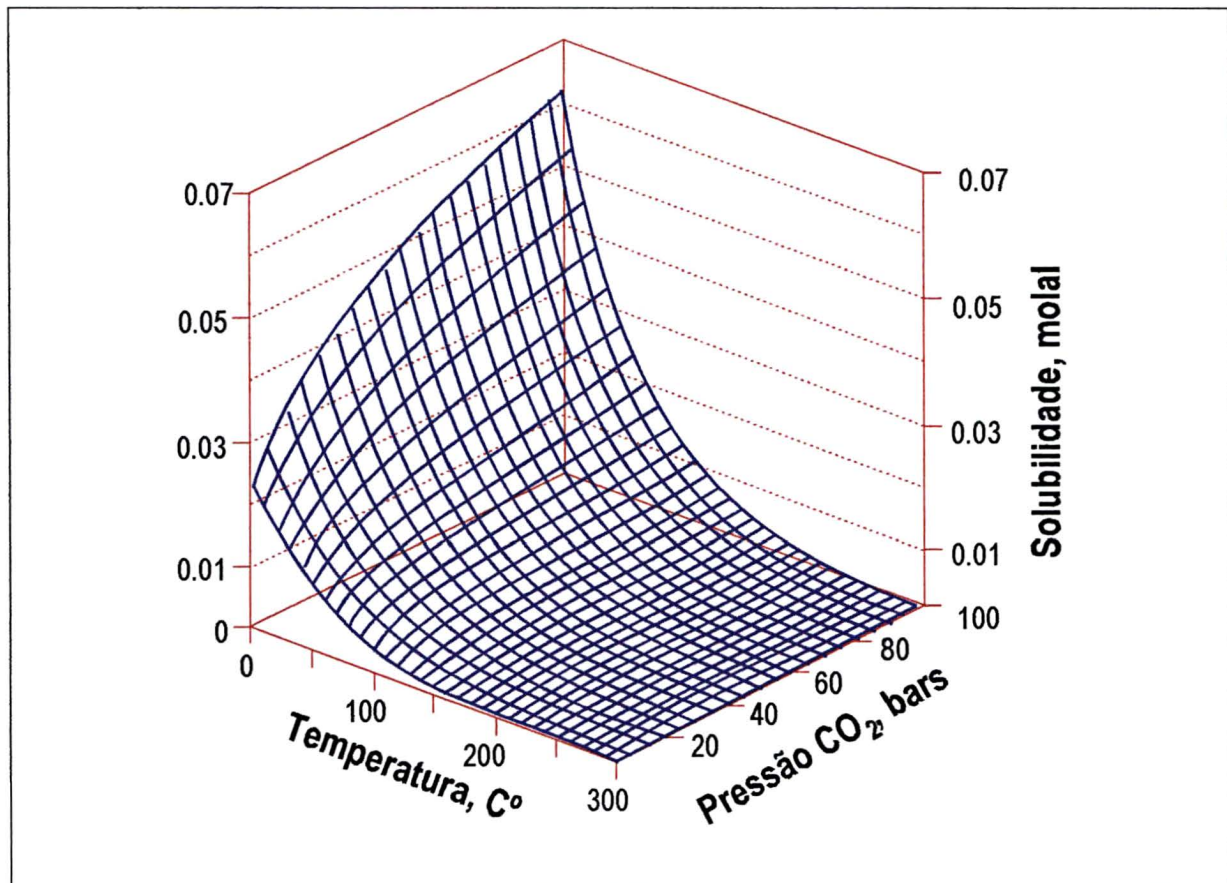
A calcita é um mineral comum na crosta terrestre e ocorre em diversos ambientes geológicos. A calcita destaca-se como o mineral formador de diversos tipos de rochas tanto sedimentares como metamórficas e ígneas: calcários, mármore e carbonatitos. Como mineral acessório, a calcita aparece em diversas rochas sedimentares químicas ou orgânicas e nas metamórficas correspondentes; constitui cimento de rochas sedimentares detríticas, aparece na forma de oólitos e psólitos, é comum em bancos de recifes, forma estruturas de concentração cárstica em cavidades, como estalactites e estalagmites. Em jazidas, a calcita, além de ser o mineral de minério em depósitos hidrotermais, depósitos de segregação metamórfica, depósitos de carbonatitos, depósitos de concentração cárstica, também ocorre como um dos mais comuns minerais de ganga em importantes depósitos metálicos dos mais variados tipos.

Quimicamente, a calcita é um carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), que se cristaliza no sistema hexagonal (Klein & Hurlbut (1993), com dureza 3 na escala de Mohs, peso específico 2,7, comumente de cor branca, mas podendo adquirir outras cores devido a impurezas. Geralmente apresentam clivagem regular a boa, refletindo o hábito de cristalização romboédrica. No que se refere às propriedades ópticas, a calcita é um mineral uniaxial e opticamente negativa, com forte birrefringência, atribuída à configuração especial dos grupos  $\text{CO}_3$  na estrutura cristalina, como descrito em Deer et al. (2000).

Além da calcita, o carbonato de cálcio tem como polimorfos os minerais aragonita e vaterita, sendo estas formas metaestáveis, as quais tendem a se transformarem em calcita, que representa a fase mais estável.

Os depósitos hidrotermais de calcita se originam a partir da deposição de fluidos hidrotermais de baixa e média temperatura, em zonas de falhas, diáclases e cavidades preexistentes nas rochas hospedeiras. Estes depósitos ocorrem geralmente na forma de veios, lentes ou bolsões.

Diversos estudos experimentais já foram realizados para se compreender os mecanismos da gênese de calcita. Entre estes, destacam-se os experimentos de Sharp & Kennedy (1965), Ogino et al. (1987), Jeremy & Walther (1987), Zhong & Mucci (1993) e Dreybrodt et al. (1996).



**FIG. 28 - SOLUBILIDADE DA CALCITA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E PRESSÃO CO<sub>2</sub> (Signt et al.,1962; Ellis, 1963; Plummer and Wigley, 1976- apud Rimstidt, 1997)**

A solubilidade da calcita em um fluido hidrotermal é função de vários parâmetros como pH, temperatura, salinidade e  $P_{CO_2}$  – pressão de gás carbônico (Figura 28). Em baixas salinidades, a solubilidade da calcita diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da  $PCO_2$  (Rimstidt, 1997). Com relação ao pH, a calcita precipita quando ocorre um aumento no pH, pois são solúveis em ambientes de pH baixo.

Ainda segundo Rimstidt (op.cit.), o bicarbonato é geralmente a mais importante espécie carbônica em soluções hidrotermais e a solubilidade da maioria dos minerais carbonatados é controlada pela reação:  $MCO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} = M^{2+} + 2HCO_3^-$ .

Quanto aos estudos isotópicos sobre as espécies carbônicas existentes num fluido formador de calcita, Zheng (1990) faz um modelamento das variações simultâneas nas razões  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{18}O$  de calcita hidrotermal, durante a degaseificação de  $CO_2$ , em um fluido dominado por  $H_2CO_3$  e outro dominado por  $HCO_3^-$ . Constata que quando a espécie carbônica dominante no fluido é  $H_2CO_3$ , ocorre uma correlação positiva entre  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{18}O$ , acompanhada por uma progressiva diminuição na temperatura durante a degaseificação do  $CO_2$ , enquanto que a calcita precipitada a partir de um fluido rico na espécie  $HCO_3^-$  nas mesmas condições tendem a exibir variações bem menores nos valores  $\delta^{13}C$  do que nos valores de  $\delta^{18}O$ . Como ocorre uma correlação positiva entre os valores  $\delta^{13}C$  e  $\delta^{18}O$  nos tipos de calcita estudadas da Serra do Carumbé, esta relação sugere que os fluidos carbonáticos formadores seriam dominados mais pela espécie  $H_2CO_3$  do que a espécie  $HCO_3^-$ .

## 7.2. INDICADORES GEOLÓGICOS DOS PROCESSOS GENÉTICOS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA DA SERRA DO CARUMBÉ

Pelas características que apresentam, descritas em capítulos anteriores, os depósitos de calcita da Serra do Carumbé foram gerados posteriormente aos mármores calcíticos que os encaixam. Embora o alongamento dos corpos de calcita sejam em geral concordantes com  $S_0$  dos mármores encaixantes, as relações de contato entre as mineralizações calcíticas e as rochas encaixantes são abruptas, com discordância em relação às texturas e orientação do crescimento dos minerais. A configuração concordante dos depósitos prende-se principalmente ao fato que o acamamento constitui superfícies de maior fraqueza, que são mais suscetíveis aos efeitos dos esforços e dos processos de dissolução.



Os diferentes tipos de calcita dos depósitos não se encontram afetados por processos tectono-metamórficos, o que indica que as rochas encaixantes já estavam metamorfizadas, dobradas e falhadas quando ocorreram as mineralizações.

Os diversos tipos de textura, granulometria e estruturas variadas das mineralizações de calcita, descritas com detalhe no item 5.2, corroboram para a sugestão de gênese hidrotermal para estes jazimentos, os quais foram afetados posteriormente por remobilização parcial de caráter cárstico.

### 7.3. MODELO GENÉTICO PARA OS DEPÓSITOS DE CALCITA DA SERRA DO CARUMBÉ

Em função das características geológicas e geoquímicas dos corpos calcíticos estudados, pode-se considerar que os mesmos tiveram uma origem hidrotermal, a partir de soluções aquosas que se aqueceram durante a fase orogênica Brasileira, quando houve um considerável aumento do gradiente termal da região, com intrusões de vários corpos graníticos destacando-se na área o granito Varginha. Estas águas percolaram a rocha carbonática, segundo o modelo apresentado na Figura 29. O processo tem relação com a geração de depósitos de Pb e Zn tipo Mississippi Valley, quando as soluções percolantes se aquecem e se tornam quimicamente mais ativas, solubilizando os elementos metálicos que se distribuem de forma disseminada, depositando-os em zonas favoráveis na unidade carbonática, à medida que as soluções são canalizadas e sofrem esfriamento.

Depósitos de Pb e Zn tipo Mississippi Valley foram identificados na sequência carbonática pertencente à Formação Votuverava do Grupo Açungui por Andrade e Silva & Venusso (2000), na continuidade da sequência hopedeira dos depósitos de calcita. As mineralizações de calcita ocorreriam em etapas precoces, quando as soluções se encontravam em processo de aquecimento, enquanto que as mineralizações de Pb e Zn seriam efetivadas em etapas tardias do hidrotermalismo, durante o esfriamento. Estes fatos estariam ligados às diferentes relações de solubilidade da calcita e do Pb-Zn em função da temperatura. A calcita apresenta uma correlação negativa de sua solubilidade com a temperatura, enquanto para os metais Pb-Zn esta correlação é positiva.

Pelo exposto, a calcita se precipita durante a elevação de temperatura, enquanto que os citados metais, durante o esfriamento. A relação da solubilidade da calcita em função da temperatura, de acordo com (Rimstidt, 1997), está representado na Figura 28.

Na circulação, as águas aquecidas interagem com rochas carbonáticas, se enriqueceram em íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_2$  e, finalmente são canalizadas em zonas de maior permeabilidade dos mármore calcíticos, como fraturas e cavidades, desenvolvidas respectivamente por tectonismo e por processos cársticos de dissolução. Estes processos são mais eficientes ao longo de planos de acamamento, planos de diáclases e falhas. Embora não tenha sido possível obter dados de inclusões fluidas, pelos motivos já expostos no Capítulo 2, ocorrem evidências que as temperaturas dos depósitos calcíticos não foram muito altas. Podem ser citados os tipos de texturas que apresentam, entre estas dente de cão e crustificação, nas quais aparecem calcita bem desenvolvida, exibindo hábitos que variam entre romboédrico, fibroso e escalenoédrico. As fracas alterações hidrotermais nas rochas encaixantes e o tipo de associação mineralógica restrita, também estariam indicando uma gênese de caráter epigenético.

A fonte termal mais provável para dinamizar o processo gerador de calcita dos depósitos na área estudada, teria ocorrido durante o final da orogenia Brasiliana (850 a 450 milhões de anos), quando da intrusão do granito Varginha, que aqueceria e ativaria soluções aquosas, as quais se deslocaram em células de convecção, remobilizando calcita dos mármore encaixantes, reprecipitando-a ao longo das zonas de canalização constituídas por fraturas e falhas, planos de acamamento e aberturas desenvolvidas por processos de dissolução cárstica. Outros depósitos de calcita da região também situam-se nas proximidades de intrusões graníticas, como os depósitos de calcita do Pinhalzinho (proximidades do granito Itaoca), calcita de Catas Altas (proximidades do granito Três Córregos) e o depósito de calcita do Arroio do Tanque (proximidades do granito Varginha).

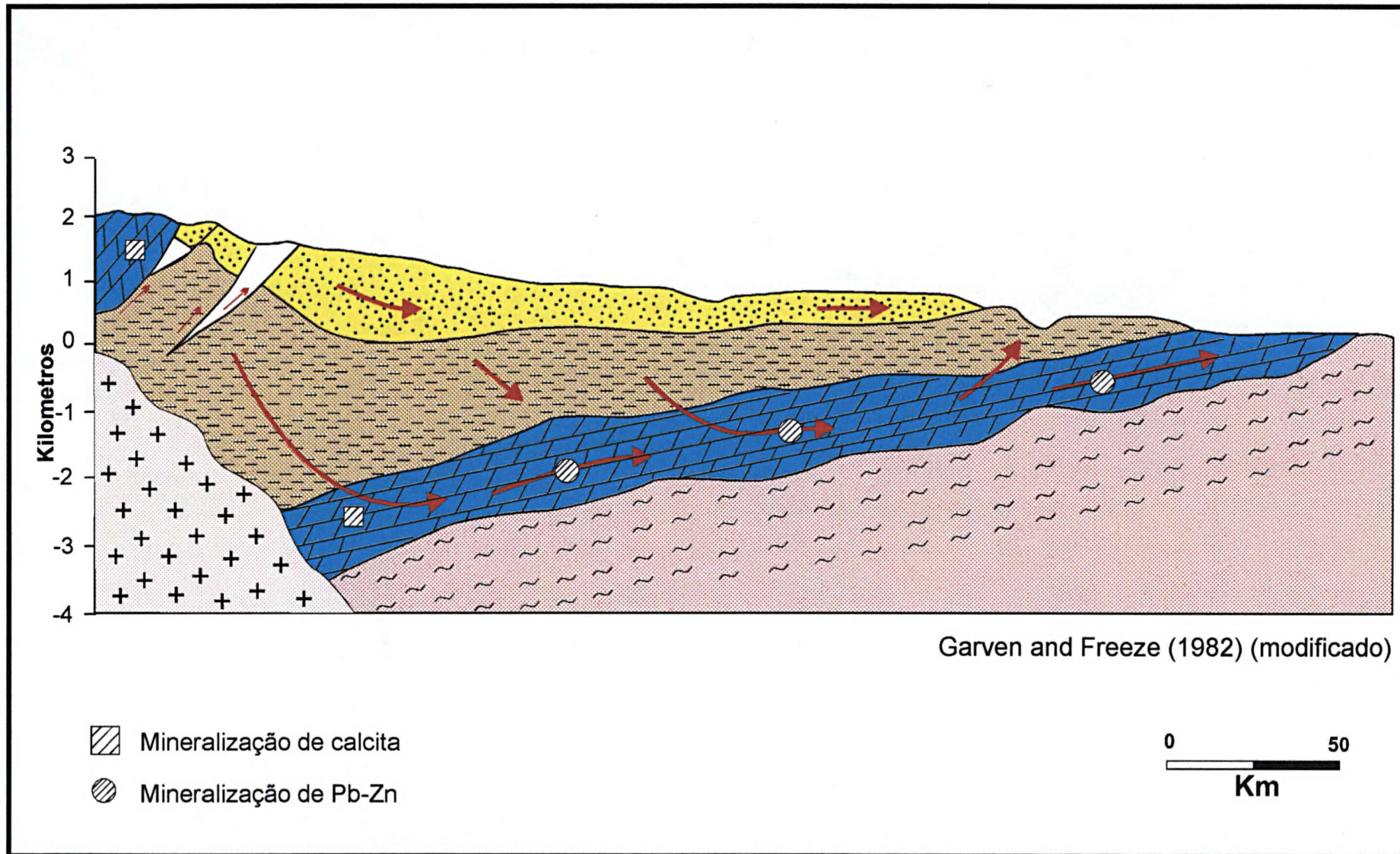


FIG. 29 - MODELO CONCEITUAL - TIPO MISSISSIPPI VALLEY

#### 7.4. GENERALIDADES SOBRE O APROVEITAMENTO DE CALCITA E ROCHAS CARBONÁTICAS

As rochas carbonáticas, bem como calcita, encontram-se entre as mais importantes matérias-primas minerais não metálicas. Estes recursos minerais apresentam numerosas aplicações e são altamente aproveitados na indústria de transformação mineral.

Para o aproveitamento de rochas carbonáticas, em suas diversas aplicações, deve-se conhecer sua composição química e/ou características físicas. A composição química é fundamental quando a rocha é destinada para a fabricação de cimento e cal. Por sua vez, as propriedades físicas são mais importantes quando o produto da lavra é destinado para uso *in natura*, como por exemplo, revestimento na construção civil (Carr et al. 1994).

Bates (1969) comenta os diversos usos que podem ser dados para as rochas calcárias e dolomíticas, citando o uso como brita empregada em agregados, concretos, lastros de ferrovias; cita também o uso como fundente na siderurgia em especial e na metalurgia em geral; corretivo de solo; fabricação de cal; porém o uso mais nobre para o calcário ou mármore calcítico é a fabricação de cimento, para a qual deve apresentar valores de MgO abaixo de 5% e altos valores de CaO.

A calcita inclui-se na categoria dos minerais de carga (*fillers*), com aplicações nas indústrias de plásticos, borrachas, tintas, inseticidas, agrotóxicos, fertilizantes, papel, produtos farmacêuticos, vidro e outros. A categoria dos minerais de carga engloba, em geral, minerais não metálicos, que reduzidos a pó são adicionados a outros produtos, com os quais são quimicamente inertes. O objetivo da adição de carga aos produtos industriais é reduzir o valor/unidade-peso do produto final e/ou para transferir algumas de suas propriedades físicas à mistura (Moreira, 1994). Como os depósitos de calcita pura, com altas tonelagens e facilidades de extração são relativamente raros, muitas vezes as rochas calcíticas são aproveitadas para os usos especificados acima.

#### 7.5. ASPECTOS ECONÔMICOS DOS DEPÓSITOS DE CALCITA E MÁRMORES ENCAIXANTES DA SERRA DO CARUMBE

Conforme o estudo executado, a calcita estudada da Serra do Carumbé apresenta um alto grau de pureza, com teores de CaO acima de 55,10% e teores de MgO

abaixo de 0,42%, classificando-se como calcita cálcica, de baixo magnésio, condições que a tornam bastante adequadas para as várias aplicações mencionadas acima.

Quanto à rocha metacarbonática encaixante dos corpos calcíticos, 65% das amostras superficiais coletadas nas áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte apresentam teores acima de 46% de CaO e 70% delas teores de MgO abaixo de 4%. Estes resultados são favoráveis para o aproveitamento desta rocha na fabricação do cimento Portland, podendo ser empregada também como fundente na metalurgia, indústria de cal, agricultura e diversos outros usos como mineral de carga.

Os trabalhos de pesquisa mineral na área determinaram uma reserva geológica *in situ* de 239.136.000 toneladas de mármore calcítico, subdividida em reserva medida (57.886.000 toneladas), reserva indicada (97.442.000 toneladas) e reserva inferida (83.808.000 toneladas). A determinação das reservas foi feita pelo método convencional dos perfis lineares (Popoff, 1966) apud Yamamoto & Bettencourt (1992). A reserva medida corresponde às áreas Morro do Chapéu (40.000.000 de toneladas), com teores médios de 46,92% de CaO, 2,57% de MgO e 5,44% de R.I e Arroio do Forte (17.886.000 toneladas), com teores médios de 48,41% de CaO, 3,37% de MgO e 4,73% de SiO<sub>2</sub>. Os mapas de isoteores de CaO e de MgO das Figuras 16 e 17 (Capítulo 6), correspondentes às Áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte, são úteis para indicar os setores mais favoráveis para um detalhamento da pesquisa, com recomendação de sondagens e uma possível lavra dos mármore calcíticos das áreas Morro do Chapéu e Arroio do Forte.

Uma estimativa a partir de medidas das partes expostas dos corpos calcíticos e considerando a sua geometria, fornecem pelo menos 230 e 37 toneladas de calcita pura, respectivamente para os corpos CA-1 e CA-2. Uma estimativa segura para os depósitos CA-3 e CA-4 é dificultada por não se contar com medidas do seu prolongamento em profundidade. Parte do depósito calcítico CA-4 já foi lavrado, com uma estimativa de produção da ordem de 250 toneladas.



## 8. CONCLUSÕES

As principais conclusões do estudo realizado, nos aspectos geológicos, geoquímicos, petrológicos e genéticos são as seguintes:

1. Os depósitos de calcita da Serra do Carumbé associam-se a 2 níveis de mármore calcíticos, pertencentes à Formação Votuverava do Grupo Açungui.
2. Os depósitos de calcita ocorrem tanto de modo concordante como discordante em relação ao acamamento  $S_0$  dos mármore calcíticos.
3. Os corpos são formados pelo preenchimento de áreas de fraqueza da rocha hospedeira, como fraturas, falhas e planos de interfaces do acamamento.
4. Os contatos entre os depósitos de calcita e os mármore encaixantes são predominantemente bruscos, mas nas paredes dos depósitos CA-3 e CA-4 nota-se a presença de halos de alteração hidrotermal, com as encaixantes apresentando-se mais magnesianas, silicosas, ferruginosas e aluminosas.
5. Os dados geoquímicos mostram que a calcita dos quatro depósitos da Serra do Carumbé é de alta pureza, com teores de CaO acima de 55,10%; MgO abaixo de 0,42%;  $SiO_2$  abaixo de 0,16%;  $Fe_2O_3$  abaixo de 0,11% e  $Al_2O_3$  abaixo de 0,19%; porém, a calcita do depósito CA-4 é mais magnesiana, silicosa, ferruginosa e aluminosa do que a dos outros depósitos, fato que pode representar diferenças na composição do fluido gerador, que poderiam ter percolado unidades pelíticas da sequência hospedeira.
6. Os mármore situados no contato com o depósito de calcita CA-4 apresentam-se mais magnesianos, mais silicosos e mais pobres em CaO, além de maiores proporções de Fe, B, Ba, Na e K, refletindo um efeito de alteração hidrotermal mais nítido.
7. Os estudos litogeoquímicos realizados em várias suítes da sequência de mármore hospedeiros dos depósitos de calcita CA-1, CA-2 e CA-3, revelaram uma constância de composição química, com altos valores de CaO em relação aos valores de MgO, com exceção de amostras localizadas sob a influência de falhas, que se apresentam mais magnesianas e mais impuras.
8. As reservas medidas de calcita somam 267 toneladas, sendo 230 toneladas referentes ao depósito CA-1 e 37 toneladas referentes ao depósito CA-2.

9. Foi determinada na área pesquisada uma reserva geológica de 239.136.000 toneladas de mármore calcítico, cujos teores médios obtidos favorecem o seu aproveitamento na fabricação de cimento Portland.

10. Os valores  $\delta^{13}\text{C}$  obtidos das razões isotópicas de C em cristais de calcita, dos depósitos da Serra do Carumbé, situam-se no intervalo de  $-9,02$  a  $-12,24\text{‰}$ , referidos a PDB, enquanto que os valores  $\delta^{18}\text{O}$  situam-se no intervalo de  $24,48$  a  $25,23\text{‰}$ , referidos a SMOW.

11. Os valores  $\delta^{13}\text{C}$  obtidos das razões isotópicas de C em cristais de calcita dos mármore encaixantes situam-se no intervalo de  $-4,03$  a  $1,42\text{‰}$ , referidas a PDB, enquanto que os valores  $\delta^{18}\text{O}$  referidos a SMOW situam-se no intervalo de  $20,71$  a  $23,00\text{‰}$ .

12. Em função das características geológicas, químicas e da assinatura isotópica, os depósitos de calcita apresentam gênese por processos hidrotermais, com soluções de água doce, enquanto que os mármore encaixantes se formaram a partir de calcários marinhos pré-cambrianos.

13. A fonte térmica do processo genético dos depósitos de calcita do Rio Carumbé está representada pelo granito Varginha, situado a 2,5 Km a sudeste dos depósitos.

14. Propõe-se modelo genético semelhante ao tipo Mississippi Valley, com formação dos depósitos de calcita em processo hidrotermal associado e em etapa precoce, anterior ao pico do aquecimento e à formação dos depósitos de Pb-Zn da região que teria ocorrido em etapas tardias.

## 9. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.F.M.de (1956) Novas ocorrências de fósseis no pré-cambriano brasileiro.

**Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.28, n.4, p.54-55.

ALMEIDA, F.F.M.de (1957) Novas ocorrências de fósseis no pré-cambriano brasileiro.

**Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.29, n.1, p.63-72.

ALMEIDA, F.F.M de (1966) Origem e evolução da plataforma brasileira. In: SEMANA DE DEBATES GEOLÓGICOS, 2, Porto Alegre, Centro Acadêmico de Estudos geológicos da UFRS, p.45-89.

ALMEIDA, F.F.M de (1967) Origem e evolução da plataforma brasileira. Rio de Janeiro, DGM/DNPM, 36 p. (Boletim 241).

ALMEIDA, F.F.M. de; AMARAL, G.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K. (1973) The precambrian evolution of the South American Cratonic margin south of Amazon River. In: NAIRN, E.M; STEHLI, F.G. **The ocean basins and margins**. New York: Plenum, v.1, cap.11, p.411-446.

ALMEIDA, F.F.M.de; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B.B.de; FUCK, R.A. (1977) Províncias estruturais brasileiras. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, **Atas...** Campina Grande, SBG, p.363-391.

ALMEIDA, M.A.de (1989) **Geologia da Formação Água Clara na região de Araçáiba-SP**. São Paulo, 194 f. Dissertação (Mestrado). IG/USP.

ANDRADE E SILVA, A.C.G.de (1984) Discussão sobre o controle litoestratigráfico e a gênese da jazida de barita de Água Clara, Estado do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: SBG, v.8, p. 3704-3709.

- ANDRADE E SILVA, A.C.G. de (1990) **A jazida de barita de Água Clara no âmbito do precambriano do Vale do Ribeira, Estado do Paraná**. São Paulo, 204 f. Tese (Doutorado). IG/USP.
- ANDRADE E SILVA, A.C.G.de; VENUSSO,G.C. (2000) Base metal ore deposits in the Ribeira District, Brazil. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31., Rio de Janeiro-RJ. **Abstracts...** Rio de Janeiro:CPRM. CD-ROM.
- BARBOUR, A.P; OLIVEIRA, M.A.F. (1979) Chumbo, zinco, cobre e barita do Distrito do Perau, PR – modelo sedimentar para sulfetos do Vale do Ribeira. **Bol. IG USP**, São Paulo, v.10, p.97-120.
- BATES, R., L. (1969) Sedimentary rocks. In: GEOLOGY of the industrial rocks and minerals, New York, Harper, p. 156-178.
- BATOLLA JR, F.; HAMA, M; LOPES, JR, I. (1977) Idades radiométricas Rb/Sr e K/Ar em rochas cristalinas pré-brasileianas da região leste do Paraná. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 1, São Paulo. **Atas...** São Paulo:SBG, v.1, p.324-337.
- BETTENCOURT, J. S. & LANDIM, P. M. B. (1974) Estudo geoquímico de óxidos e elementos traços de rochas calcárias do Grupo Açungui pela análise fatorial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28., Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre: SBG, v.7, p. 153-160.
- BIGARELLA, J.J; SALAMUNI, R. (1956) Estudos preliminares na Série Açungui. V – Estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capiu (Estado do Paraná). **Dulsenia**, Curitiba, v.8, n.6, p. 317-323.
- BIGARELLA, J.J; SALAMUNI, R. (1958) Estudos preliminares na Série Açungui. VIII – A Formação Votuverava. **Bol Inst.Hist.Nat.**, Curitiba, n.2, p. 1-16.

- BIGARELLA, J.J; SALAMUNI, R. (1959) **Planta geológica (provisória) de parte dos municípios de Rio Branco do Sul, Bocaiúva do Sul, Almirante Tamandaré e Colombo**. Curitiba., Univ.Fed.Paraná Mapa: colorido. Escala 1:50.000.
- BORSCTHEVSKY, Yu.; BORISOVA, S.L.; LASOUR, O.G.; MEDVEDKOSSKAYA, N.I.; POPOVA, N.K; KODAK, Yu.A (1981) Isotopic ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) study of the siderite from the Baikal and magnesites from the Satkinsky deposit. Problems of Sedimentary geology of the Precambrian. **Carbonate sedimentation in the Precambrian**, v.6.Nauka, Moscow.
- CAMPANHA, G.A da C.; BISTRICH, C.A.; ALMEIDA, M.A. de (1987) Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da faixa de dobramentos Apiaí. In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3, Curitiba, **Atas...** Curitiba: SBG, v.2, p.725-742.
- CAMPANHA, G.A da C. (1991) **Tectônica proterozóica no Alto e Médio Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná**. São Paulo, 296 f. Tese (Doutorado). IG/USP.
- CAMPANHA, G. A. da; SADOWSKI, G.R (1999) Tectonics of the southern portion of the Ribeira Belt (Apiaí Domain). **Precambrian Research**, v.98, p.31-51.
- CARR, O. D.; ROONEY, L.F.; FREAS, R.C. (1994) Limestone and dolomite. In: INDUSTRIAL minerals and rocks. 6 ed. Littleton: Society for Mining, Metalurgy and exploration. p. 605-629.
- CHIODI FILHO, C. (1984) Contribuição à geologia das regiões sul paulista e leste paranaense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: SBG. v.5, p. 2394-2406.
- COPLEN, T.B; KENDALL, C.; HOPLLE, J. (1983) Comparison of stable isotope reference samples. **Nature**, n.302, p. 236-238.



- CORDANI, U.G; BITTENCOURT, I. (1967) Determinações de idade potássio-argônio em rochas do Grupo Açungui. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 21, Curitiba, **Anais...** Curitiba: SBG, p.218-233.
- CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K. (1971) Estudo geocronológico pelo método Rb-Sr, de rochas graníticas intrusivas no Grupo Açungui. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, **Anais...**, São Paulo: SBG, p.105-110.
- CPRM (1977) **Projeto leste do Paraná**. Relatório. Curitiba: CPRM/UFPR, 14 v.
- CPRM (1981) **Projeto Integração e detalhe geológico no Vale do Ribeira – Relatório Final**. São Paulo: DNPM/CPRM, 15 v.
- CRAIG, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochim.Cosmochim.Acta**, n.12, p.133-149.
- DAITX, E.C. (1996) **Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas de Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. Rio Claro, 453 f. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. UNESP.
- DARDENNE, M.A. (1985) Os depósitos de fluorita da região sul do Brasil. In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2, Florianópolis, **Anais...** Florianópolis: SBG, p.201-214.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (2000) Calcite. In: \_\_\_\_\_ **Minerais constituintes das rochas - uma introdução**. 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 640-650.
- DERBY, O. A. (1878) A geologia da região diamantífera da província do Paraná no Brasil. **Arch. Museu Nac.** Rio de Janeiro. v.3, p.89-98.

- DREYBRODT.W., LAUCKNER.J., ZAIHUA.L., SVENSSON.U., BUHMANN.D. (1996)  
The kinetics of the reaction  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  as one of the rate limiting steps  
for the dissolution of calcite in the system  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$ .  
**Geochim.Cosmochim.Acta**, v.60, n.18, p.3375-3381.
- EBERT, H. (1971) Observações sobre a litologia e subdivisão do “Grupo Setuva” no Estado  
do Paraná, com sugestões à tectônica geral do “geossinclínio Açungui”. In:  
CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, **Anais...** São  
Paulo:SBG. v.1, p.131-165.
- ELLIS, A., J. (1963) The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high  
temperatures. **Am.J.Sci**, n.261, p. 259-267.
- FASSBINDER, E. (1996) **A unidade Água Clara no contexto do Grupo Açungui: um  
modelo transpressivo de colisão oblíqua no neoproterozóico paranaense**. São Paulo,  
207 f. Tese (Doutorado). IG.USP.
- FIORI, A.P (1985) As falhas da Lancinha e de Morro Agudo e estruturas secundárias  
associadas. In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 2., Florianópolis,  
**Anais...** Florianópolis: SBG, v.1, p. 146-158.
- FRASCÁ, M.H.B.de (1992) **Petrografia e geoquímica de rochas carbonáticas pré-  
cambrianas do Estado de São Paulo**. São Paulo, 168 f. Dissertação (Mestrado).  
IG.USP.
- FRITZSON JUNIOR, O.; PIEKARZ, G.F; FALCADE, D. (1982) Geologia e potencial  
econômico do Grupo Setuva (PR). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA,  
32., Salvador, **Anais...** Salvador: SBG, v.3, p. 987-1001.
- FUCK, R.A.; MARINI, O.J.; TREIN, E; MURATORI, A. (1971) Geologia do leste  
paranaense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, **Anais...**  
São Paulo: SBG. v.1, p.121-130.

- GARVEN, G.; FREEZE, R.A. (1984) Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits. 1. Mathematical and numerical model. American Journal of Science. V.284, p. 1084-1124.
- GONDIM, A.C. (2.000) **Talc deposits of the Paraná State-Brazil**, IGCP 443: The International Geological Correlation Programmes of UNESCO and IUGS. 14 p.
- GREW, E.S. (1996) Borosilicates (exclusive of tourmaline) and boron in rock-forming minerals in metamorphic environments. In: GREW, E.S. & ANOVITZ, L.M., (ed) **Boron Mineralogy, Petrology and Geochemistry**, Washington: Mineralogical Society of America, v.33, p.387-502.
- HASUI, Y.; CARNEIRO, C.D.R. & COIMBRA, A.M. (1975) The Ribeira folded belt. **Revista Brasileira de Geociências**, v.5, n.4, p.257-266.
- HASUI, Y.; CREMONINI, O.; BORN, H. (1984a) Considerações sobre o Grupo Açungui em São Paulo e porção adjacente do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, **Anais...**, Rio de Janeiro: SBG, v.7, p.3297-3306.
- HASUI, Y.; EBERT, H.D.; QUADE, H. (1984b) Aspectos geológicos da megantiforma da Serra do Cadeado, PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, **Anais...**, Rio de Janeiro: SBG, v.5, p.2380-2394.
- HASUI, Y. (1986) **Novo modelo geológico do Vale do Ribeira**. São Paulo: IPT (Relatório 23.742).
- HENNIES, W.T.; HASUI, Y.; PENALVA, F. (1967) O falhamento transcorrente de Taxaquara. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 21., Curitiba, **Anais...**, Curitiba: SBG, v. p.159-168.
- JEREMY, B.F.; WALTHER, J.V. (1987) Calcite solubility in supercritical CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O fluids. **Geochim.Cosmochim.Acta**, n.51, p.1665-1673.

- JICA/MMAJ (1981) **Report on Geological Survey of Anta Gorda, Brazil: Phase I.** Tokio: DNPM/MMAJ. 79 p. Acordo Cooperação Técnica Brasil-Japão.
- JICA/MMAJ (1982) **Report on Geological Survey of Anta Gorda, Brazil: Phase II.** Tokio: DNPM/MMAJ. 119 p. Acordo Cooperação Técnica Brasil-Japão.
- JICA/MMAJ (1983) **Report on Geological Survey of Anta Gorda, Brazil: Phase III.** Tokio: DNPM/MMAJ. 111 p. Acordo Cooperação Técnica Brasil-Japão.
- JICA/MMAJ (1984) **Report on Geological Survey of Anta Gorda, Brazil: Phase IV.** Tokio: DNPM/MMAJ. 57 p. Acordo Cooperação Técnica Brasil-Japão.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C.,S.,Jr. (1993) Systematic mineralogy. In: \_\_\_\_\_ **Manual of Mineralogy (After J.D.Dana)**, 21 ed., New York, John Wiley & Sons, p. 403-439.
- LEONARDOS, O, H. (1934) **Nota sobre a geologia do distrito de Iporanga, SP.** Rio de Janeiro: DNPM (Relatório 564).
- LIMA, R.E (1993) **Evolução geológica e controles dos depósitos de talco da região Itaiacoca-Abapã/PR.** Brasília, 139 f. Dissertação (mestrado), UNB.
- MACEDO, A.B. (1986) **Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná,** São Paulo, 162 f. Tese (Doutorado). IG/USP.
- MARINI, O,J.; TREIN, E.; FUCK, R.A.(1967) O Grupo Açungui no Estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, n.23/25, p. 43-104.
- MARINI, O, J. (1970) **Geologia da folha de Rio Branco do Sul (PR).** Rio Claro, 190 f.. Tese (Doutorado).Faculdade de Filosofia Ciências e Letras.
- MCINTIRE (1963) Trace element partition coefficients-a review of theory and aplication to geology. **Geochim.Cosmochim.Acta**, n.27, p.209-1264.

- MELLO, I.S.CAVALCANTI.de.; BETTENCOURT, J.S. (1998) Geologia e gênese das mineralizações associadas ao maciço Itaoca, Vale do Ribeira, SP e PR. **Revista Brasileira de Geociências**, v.28, n.3, p.269-284.
- MINEROPAR (1987) **Calcita do Arroio do Tanque-Relatório Parcial de Pesquisa**. Curitiba (Relatório).
- MINEROPAR (1995) **Relatório Final de Pesquisa-Processo DNPM 826.027/91**. Curitiba.
- MOREIRA, M.D. (1994) Materiais para papel, plásticos, borracha e tintas. In: \_\_\_\_\_ **Aplicações dos minerais e rochas industriais**. Salvador: SBG, p.67-75.
- OGINO, T.; SUZUKI,T.; SAWADA.K. (1987) The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. **Geochim.Cosmochim.Acta**, v.51, p.2757-2767.
- OLIVEIRA, E. P. (1927) Geologia e recursos minerais do Estado do Paraná. **Monografia.SGM**. Rio de Janeiro, n.6.
- PETRI, S; SUGUIO, K. (1969) **Sobre os metassedimentos do Grupo Açungui do extremo sul do Estado de São Paulo**. São Paulo Sec.Serv.Obras Publ./Fac.Fil.Ci.Letr.Univ.São Paulo.
- PIEKARZ, G.F. (1981) Reconhecimento de unidades correlacionáveis à seqüência mineralizada do Perau, Estado do Paraná. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 3., Curitiba, **Atas...** Curitiba: SBG, v.1, p.148-154.
- PLUMMER, L.N.; WIGLEY, T.M.L. (1976) The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25°C and 1 atmosfere total pressure. **Geochim. Cosmochim.Acta**, n.40, p. 191-202.
- POPOFF, C.C (1966) **Computing reserves of mineral deposits: principles and conventional methods**. Whashington: Bureal of Mines, 113 p.



- POPP, J.H.; ANGULO, R.; BIGARELLA, J.J. (1979) Geologia. In: BIGARELLA, PASSOS, POPP; ANGULO (1979) **Recursos naturais da folha de Ouro Fino**. Curitiba: COMEC, p.22-26.
- PORADA, H. (1979) The Damara-Ribeira orogen of the Pan-african/Brasiliano Cycle in Namibia (Southwest Africa) and Brazil as interpreted in terms of continental collision. **Tectonophysics**, n.57, p.237-265.
- REIS NETO, J.M. (1994) **Faixa Itaiacoca: Registro de uma colisão entre dois blocos continentais no neoproterozóico**, 253 f. Tese (doutorado), IG.USP.
- RIMSTIDT, J.D. (1997) Guangue mineral transport and deposition. In: **GEOCHEMISTRY of hydrothermal ore deposits**. 3 ed. New York. John Wiley. p.487-515.
- RYE, R.O.; OHMOTO, H. (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review. **Economic geology**, n.69, p.826-842.
- SEGNIT, E.R.; HOLLAND, H.D.; BISCARDI, C.J. (1962) The solubility of calcite in water between 75° and 200° at CO<sub>2</sub> pressures up to 60 atm. **Geochim.Cosmochim.Acta**, n.26, p. 1301-1331.
- SIGA JUNIOR, O.; BASEI, M, A.,S.; REIS NETO, J.,M.; MACHIAVELLI, A.; HARARA, O., M. (1995) O Complexo Atuba: um cinturão paleoproterozóico intensamente retrabalhado no Neoproterozóico. **Boletim I.G-USP**, v.26, p. 69-98.
- SCHÖLL, W.U.; LOPES, O.F.; ANDRADE E SILVA, A.C.G.de PROZZI, C.R.(1980) Geologia do pré-cambriano da região do Anticlinal do Setuva (Municípios de Bocaiúva do Sul e Rio Branco do Sul, PR) In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., Balneário de Camboriú. **Anais...** Balneário de Camboriú, SBG,v.5, p.3003-3012.
- SCHÖLL, W.U.; ANDRADE E SILVA, A.C.G. de, MONASTIER. M.S. (1982) A Formação Setuva do Pré-Cambriano no Estado do Paraná: uma revisão crítica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., Salvador. **Anais...** Salvador: SBG, v.1, p.55-63.

- SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D de A. (1984) A evolução da plataforma Sul-Americana no Brasil e suas principais concentrações minerais. In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D. de ; DERZE, G.R. ASMUS, H.E. **Geologia do Brasil/Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais**. Brasília:DNPM, p.9-49.
- SHARP, W.,E.; KENNEDY, G.C. (1965) The system  $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  in the two phase region calcite and aqueous solution. **J.Geology**, v.73, p.391-403.
- SHEPERD, T.J.; RANKIN, A.H.; ALDERTON, D.H.M. (1985) **A practical guide to fluid inclusion studies**. Glasgow: Blackie. 221 p.
- SILVA, R. B., TAKAHASHI, A.T.; CHIODI FILHO, C; BATOLLA JR.,F. (1982) Geologia e mineralizações da região Perau-Água Clara, Vale do Ribeira, PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., Salvador. **Anais...** Salvador: SBG, v.3, p. 1024-1036.
- SKINNER, B.J; TUREKIAN, K.K (1977) Recursos químicos da água do mar. In: **O homem e o oceano**, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p.88-103
- SOUZA,A.P. (1990) **Mapa geológico na escala 1:50.000 e esboço da evolução tectônica e sedimentar do Grupo Itaiacoca nas folhas Barra do Chapéu e Ouro Verde-SP/PR**. São Paulo, 200 f. Dissertação (mestrado), IG.USP.
- SPIRAKIS, C. S; HEYL, A.V (1995) Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits. **Ore geology Reviews**, v.10, n.1, p.1-17.
- TAYLOR, H.JR (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. **Economic geology**, n.69, p.843-883.

- TASSINARI, C.C.G.; BARBOUR, A.P.; DAITX, E.C.; SATO, k. (1990) Aplicação dos isótopos de Pb e de Sr na determinação da natureza das fontes das mineralizações de chumbo do Vale do Ribeira – São Paulo e Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., Natal. **Anais...** Natal: SBG, v.3, p.1254-1266.
- TUCKER, M.E.; WRIGHT, V.P. (1990) Carbonate mineralogy and chemistry. In: \_\_\_\_\_ **Carbonate sedimentology**. Londres: Blackwell Science, p.284-313.
- VEIGA, A.T.C.; SALOMÃO, E.P. (1980) A Formação São Sebastião e sua importância econômica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., Balneário de Camboriú: **Anais...** Balneário de Camboriú: SBG, v.2, p.826-831.
- VEIZER, J. (1983) Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In: REEDER, R.J.(ed) **Carbonates: Mineralogy and chemistry**. Blacksburg: Mineralogical Society of America, p.265-299.
- WEBER, J.N.; WILLIAMS, E.G.; KEIT, M.L. (1964) Paleoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules in some shales of pennsylvanian age. **J. Sedim.Petrol.**, n.34, p.814-818.
- YAMAMOTO, J.K.; BETTENCOURT, J.S (1992) **Avaliação de jazidas**. São Paulo: IG-USP. 113 f.
- ZHANG, Q (1988) Early Proterozoic tectonic styles and associated mineral deposits of the north China platform. **Precambrian Res**, n.39, p.1-29.
- ZHENG, Y.F. (1990) Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO<sub>2</sub>. **Mineral Deposita**, n.25, p.246-250.
- ZHONG, S.; MUCCI, A. (1993) Calcite precipitation in seawater using a constant addition technique: A new overall reaction kinetic expression. **Geochim.Cosmochim.Acta**, n.57, p.1409-1417.